

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard BRUN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDENSATION ET DE L'HYDROLYSE DES PHOSPHATES SOLIDES. EXISTENCE, PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS D'UNE SÉRIE DE SELS DE POTASSIUM DE FORMULE $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$ AVEC $n = 2, 4, 6, 8$.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juillet 1967 devant la Commission d'examen.

MM. A. POTIER	<i>Président.</i>
G. TOURNE	} <i>Assesseurs.</i>
M. MAURIN	
G. MONTEL	} <i>Invités.</i>
P. SILBER	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard BRUN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDENSATION ET DE L'HYDROLYSE DES PHOSPHATES SOLIDES. EXISTENCE, PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS D'UNE SÉRIE DE SELS DE POTASSIUM DE FORMULE $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$ AVEC $n = 2, 4, 6, 8$.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juillet 1967 devant la Commission d'examen.

MM. A. POTIER	<i>Président.</i>
G. TOURNE	} <i>Assesseurs.</i>
M. MAURIN	
G. MONTEL	} <i>Invités.</i>
P. SILBER	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : A. CASADEVALL.

Assesseurs : C. SAUVAGE, P. DUMONTET.

Doyen honoraire : P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIÈRE	J. GRANIER
E. TURRIÈRE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

MM.	M. MOUSSERON	Chimie organique.
	L. EMBERGER	Botanique.
	J. P. ROIG	Physique.
	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie.
Milles	O. TUZET	Zoologie.
	G. CAUQUIL	Chimie organique.
MM.	G. COUCHET	Mécanique supérieure.
	J. SALVINIEN	Chimie-Physique.
Mlle	A. M. VERGNOUX	Physique.
MM.	J. AVIAS	Géologie.
	P. VIELES	Chimie.
	J. RABINOVITCH	Physique (C. S. U. P.).
	E. KAHANE	Chimie biologique.
	J. J. MOREAU	Mécanique rationnelle.
	B. CHARLES	Mathématiques pures.
	J. MOTTE	Biologie végétale.
	R. JOUTY	Physique.
	P. DUMONTET	Physique.
	R. LEGENDRE	Zoologie.
	I. ASSENMACHER	Physiologie animale.
	A. CASADEVALL	Chimie organique.
	B. PISTOULET	Physique.
	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure.
	J. ROBIN	Physique.
	A. POTIER	Chimie minérale.
	R. LAFONT	Physique
	R. JACQUIER	Chimie.
	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie.
	J. REGNIER	Chimie.

Mme J. CHARLES.....	Mathématiques.
MM. P. CAILLON.....	Physique.
J. ROUZAUD.....	Chimie.
Ch. SAUVAGE.....	Botanique.
H. CHRISTOL.....	Chimie (E. N. S. I.).
A. MARTINEAU.....	Mathématiques.
Mme G. VERNET.....	Biologie animale.
M. L. CECCHI.....	Physique.

Professeurs sans chaire :

Mme M. L. DE POUQUES.....	Botanique (C. S. U. P.).
M. P. MURAOUR.....	Géophysique appliquée.
Mme M. LAFON.....	Mathématiques.
MM. M. MATTAUER.....	Géologie.
G. TOURNE.....	Chimie
L. EUZET.....	Zoologie (C. S. U. P.). z
J. RÉMY.....	Géologie.
H. ANDRILLAT.....	Astronomie.
P. DEMANGEON.....	Géologie.
A. BONNET.....	Botanique.
M. SAVELLI.....	Physique.
G. DELOUPY.....	Physique.
Mme S. ROBIN.....	Physique.
MM. L. GRAMBAST.....	Botanique.
J. P. LAFON.....	Mathématiques.
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET.....	Géologie (C. S. U. P.).
M. E. GROUBERT.....	Physique.
Mme H. GUASTALLA.....	Biologie physico-chimique.

Maîtres de conférences :

MM. G. LAMATY.....	Chimie.
R. GAUFRES.....	Chimie.
F. PROUST.....	Géologie.
A. BASSOMPIÈRE.....	Physique.
R. MARTY.....	Psycho-physiologie.
M. MAURIN.....	Chimie.
J. J. SOULIER.....	Chimie (C. S. U. P.).
J. PARIS.....	Zoologie.
Mlle A. BAILLETTE.....	Mathématiques (C. S. U. P.).
MM. P. MOLINO.....	Mathématiques.
N. ROBY.....	Mathématiques (C. S. U. P.).
Mme PARIS-PIREYRE.....	Physiologie végétale.
MM. G. BOUGNOT.....	Physique.
Y. GUITTON.....	Physiologie végétale (C. S. U. P.).
F. BOMBRE.....	Physique (C. S. U. P.).
C. PUISSEGUR.....	Biologie animale (C. S. U. P.).
P. VIALLET.....	Chimie (C. S. U. P.).
L. THALER.....	Géologie.
N.	Mathématiques (M. BOUIX).

Chargés d'enseignement :

MM. M. LEFRANC.....	Mathématiques.
A. STURER.....	Mathématiques.
J. LEGRAND.....	Physiologie animale.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548305_0033

A MA FEMME

A MON MAITRE

MONSIEUR PIERRE SILBER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR MAURICE MAURIN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Hommages de profonde gratitude.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Pierre Silber.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude pour tout ce que je lui dois. Sa bienveillante attention et ses nombreux conseils prodigués avec simplicité ont été pour moi une aide précieuse.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur Maurin pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches. Je ne saurais oublier l'aide qu'il m'a apportée après le départ de notre Maître à Paris.

Que M. Montel, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, qui a bien voulu examiner ce travail, trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à M. le Professeur Potier pour le grand honneur qu'il me fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie M. le Professeur Tourne d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici mes vifs remerciements pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont apportées.

Contribution à l'étude de la condensation et de l'hydrolyse des phosphates solides.

Existence, préparation, propriétés
d'une série de sels de potassium de formule
 $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$, avec $n = 2, 4, 6$ et 8 (*)

par

Gérard BRUN,

Laboratoire de Chimie minérale C
Faculté des Sciences de Montpellier
(Professeur P. Silber (**)).

INTRODUCTION

L'une des méthodes les plus employées pour l'obtention de phosphates condensés consiste à pyrolyser des phosphates « acides », par exemple des orthophosphates monométalliques. On sait que suivant les conditions expérimentales, et suivant la nature du cation pour des conditions expérimentales données, le produit final peut être un mélange plus ou moins complexe. Au cours de ces réactions de condensation avec élimination de vapeur d'eau, des variations de vitesse se manifestent avec ralentissements temporaires plus ou moins marqués.

Souvent, ces phénomènes ont été négligés, l'attention se portant avant tout sur le produit final. Lorsqu'une interprétation en a été donnée, elle consiste à admettre la formation transitoire de composés de degrés de condensation intermédiaire entre ceux du composé initial et du produit final, degrés bien difficiles à préciser dans les conditions expérimentales utilisées. C'est tout particulièrement le cas avec les sels de potassium.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier, le 11 juillet 1967, pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques.

(**) Nouvelle adresse : Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5*).

Un ralentissement intervient même lors de la pyrolyse du phosphate dimétallique K_2HPO_4 , à partir duquel on aurait pu penser que le pyrophosphate $K_4P_2O_7$ devait se former sans complications.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier ce qu'il convient de considérer comme la première étape des réactions de condensation des phosphates solides, le passage d'un orthophosphate à un pyrophosphate. L'étude de la réaction inverse, hydrolyse par la vapeur d'eau d'un pyrophosphate solide, s'imposait tout autant. On sait qu'une telle hydrolyse est facile en solution aqueuse acide. Des indices permettaient de penser qu'elle est possible entre solides et vapeur d'eau. Il convenait d'en rechercher les conditions et d'en préciser la portée.

Nous avons regroupé les résultats obtenus avec les sels de potassium dans 4 chapitres. Pour chacun d'eux, le produit de condensation est l'un des 4 pyrophosphates $K_4P_2O_7$, $K_3HP_2O_7$, $K_2H_2P_2O_7$, et $KH_3P_2O_7$, et le produit d'hydrolyse est l'orthophosphate correspondant, respectivement K_2HPO_4 , $K_3H_3(PO_4)_2$, KH_2PO_4 et $KH_5(PO_4)_2$. Quelques propriétés de ces 8 phosphates simples, en particulier de ceux qui n'avaient pas encore été isolés jusqu'ici, ont été précisées ou vérifiées, de manière à rendre indiscutable l'identification des nouveaux composés réticulaires mixtes rencontrés.

I. GÉNÉRALITÉS. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. Radiocristallographie.

Les diagrammes Debye-Scherrer sont relevés à l'aide d'un diffractomètre à compteur avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). La précision obtenue pour l'évaluation de la position des différents pics est de l'ordre de $0,05^\circ$. L'appareillage, les conditions de son utilisation, ainsi que les techniques utilisées et les précautions à prendre dans le cas de substances hygroscopiques ont été décrits par Maurin [1].

Dans tous les tableaux donnés, ainsi que dans les schématisations graphiques, les intensités relatives des différentes raies sont données par rapport à celle de la plus intense dont l'intensité sera arbitrairement fixée à 100. Les distances réticulaires sont exprimées en angströms et les angles de Bragg en degrés et fractions décimales.

II. Spectrographie infrarouge.

Les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 337. Cet appareil explore la région comprise entre 4 000 et

400 cm^{-1} avec un changement de réseau et de programme de fente entre 1 200 et 1 300 cm^{-1} . Le calibrage est fait au moyen d'un spectre de référence de polystyrène. La précision est environ de 4 cm^{-1} dans le domaine 4 000-1 200 cm^{-1} et de 1,3 cm^{-1} dans le domaine 1 200-400 cm^{-1} . La méthode utilisée pour l'obtention des spectres est celle des disques de bromure de potassium. Le bromure est le produit spécial, pour usages spectrographiques étuvé à 100° C, finement pulvérisé, puis séché pendant plusieurs jours au-dessus de 110° C.

Les substances examinées sont séchées, broyées et passées au tamis de 20 μ . 1 mg environ de substance est mélangé à 250 mg de bromure. Avec des échantillons sensibles à l'humidité, toutes ces opérations se font en boîte sèche.

On vérifie par des essais en suspension dans le « Nujol » que les intensités des bandes, la position des maximums d'absorption ne sont pas déterminés par une réaction éventuelle entre nos substances et le bromure de potassium.

III. Thermogravimétrie.

Nous disposons d'une thermobalance type Chevenard à enregistrement graphique. Dans la plupart des cas, la vitesse de chauffe utilisée a été de 10° C/h. Les quelques essais à chauffe plus rapide ont été effectués surtout pour recouper des résultats d'analyse thermique utilisant des vitesses de chauffe entre 150 et 300°/h.

Les précautions à prendre lors de l'étude de substances hygroscopiques ont été décrites par ailleurs [1], [2].

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Les différents essais sont effectués sur un appareil Adamel (type ATD 63). Les échantillons pulvérulents sont versés dans des creusets d'alumine qui reposent directement sur les têtes de thermocouple. La montée régulière de température est assurée par un programme de chauffe (140° ou 300°/h). La différence de température entre l'étalon et la substance étudiée est enregistrée par un galvanomètre Sefram type « graphispot » et avec une sensibilité de 0,25 mV.

Pour nos essais en atmosphère confinée, les porte-échantillons d'alumine sont remplacés par des tubes scellés en verre pyrex dont une extrémité est évidée au creux et amincie pour reposer directement sur la tête des thermocouples. Des essais avec des substances de référence permettent d'assurer une ligne de zéro reproductible dans ces nouvelles conditions.

Le montage permet dans tous les cas un défournement à toute tempé-

rature et un refroidissement des échantillons qui peuvent ainsi être examinés dans un état proche de celui où ils sont le siège d'un phénomène thermique.

MICROSCOPE A PLATINE CHAUFFANTE

L'échantillon placé dans un tube de verre spécial est chauffé à raison de 250°/h. La lecture de la température de l'échantillon se fait au demi-degré près. Des mesures effectuées sur des produits de référence permettent d'assurer une précision du degré.

IV. Dosages.

— *Phosphore.*

On a utilisé la méthode de Frey [3] : précipitation du phosphomolybdate d'ammonium ; nos conditions expérimentales tiennent compte d'une étude récente de Archer et Heslop [4]. Nous n'avons jamais réussi à obtenir mieux que 1 % de précision.

— *Potassium.*

Le principe du dosage est la précipitation du tétraphénylborate de potassium $(C_6H_5)_4BK$ en milieu acide (HCl) [5]. Gravimétrie et volumétrie sont possibles. Pour la gravimétrie on calcine pendant 30 mn à 150° pour éliminer l'eau retenue. Pour la volumétrie, le précipité est lavé et redissous dans l'acétone. Puis, on ajoute un excès de NO_3Ag qui est titré en retour par une solution de thiocyanate. La précision obtenue est voisine de 0,1 %.

— POTENTIOMÉTRIE DES PHOSPHATES ACIDES

La méthode due à Samuelson [6] et Pàris [7] a été généralisée depuis [8] et [9]. Nous avons à faire à des orthophosphates, des pyrophosphates et à leurs mélanges. Tous les acides correspondants possèdent une acidité forte par atome de phosphore, acidité dont la neutralisation correspond à un point situé vers pH 4,5.

Les orthophosphates possèdent en plus une acidité neutralisée à pH 8,7 et une acidité faible mais qui peut être transformée en acidité plus forte et dosée comme telle vers pH 4,5 : par addition de NO_3Ag en léger excès à la solution de phosphates déjà neutralisée à pH 9, tous les phosphates précipitent sous forme de phosphates d'argent et la quantité équivalente d'acide nitrique libérée peut être dosée.

Les groupements pyrophosphates possèdent en plus des acidités fortes dosées à pH inférieur à 4,5, deux acidités faibles neutralisées vers pH 10.

Dans le cas de mélanges ortho-pyrophosphates, la position du deuxième point d'équivalence qui correspond à la 2^e acidité de PO_4H_3 et aux deux dernières acidités de $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, dépend des concentrations respectives des deux anions. Le tableau ci-dessous indique les valeurs que nous avons obtenues pour différents rapports.

$\frac{\text{pyro}}{\text{ortho}}$	1,5	0,5	0,16
pH	9,9	9,7	9,4

On sait que l'appréciation difficile des points d'équivalence limite quelque peu la précision. La marge d'erreur est réduite en effectuant parallèlement au dosage des mesures avec des solutions étalon.

Les expériences doivent être conduites à température peu supérieure à 0° de façon à éviter l'hydrolyse des ions pyrophosphoriques à doser. Nous utilisons un pH-mètre Tacussel, avec électrode de verre, électrode de référence au calomel et muni d'un compensateur de température. La solution de soude a une concentration 0,05 N.

V. Chromatographie.

Nous utilisons la technique de chromatographie qualitative en couche mince [10 à 13]. Le support utilisé est la cellulose « MN 300 » purifiée par des lavages successifs à l'acide chlorhydrique et à la 8 hydroxyquinoline. La bouillie de cellulose homogénéisée par pulvérisation est versée dans l'appareil à étaler commercialisé par la firme Desaga, puis étalée sur des plaques de verre de 20 cm de côté. Celles-ci sont séchées à l'étuve, puis prélevées pendant 12 h pour l'élution acide.

La chromatographie ascendante est réalisée dans de petites cuves de verre (25 × 25 × 10 cm) à couvercle rodé; la hauteur de l'éluant est de l'ordre de 16 cm avec saturation préalable de 30 mm. La révélation fait appel à la réaction de formation du phosphomolybdate réduit en bleu de molybdène par H_2S .

L'éluant acide utilisé a la composition sélectionnée par J. Aurenge.

Eau	30	ml
Éthanol.....	35	ml
Isobutanol	15	ml
Isopropanol	20	ml
Ammoniaque 22° Be....	0,4	ml
Acide $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	5	g

Le temps de développement est de 2 à 3 h environ. L'élution des phos-

phates linéaires dans ces conditions permet la séparation facile et nette des premiers termes :

Orthophosphate....	Rf = 0,5
Pyrophosphate	0,4
Triphosphate	0,3
Tétraphosphate	0,2

Conjuguée avec les autres méthodes d'analyse, cette technique nous permet de vérifier la composition et la pureté de nos préparations.

Il faut veiller à une exécution rapide, à une température voisine de 0° C pour éviter au mieux l'hydrolyse des anions phosphoriques condensés.

VI. Hydratation et déshydratation isotherme.

Pour la détermination des tensions de vapeur, nous utilisons la méthode indirecte décrite par Maurin [1], méthode qui permet de connaître la tension qui règne dans une enceinte thermostatée grâce à la mesure de la densité d'une solution aqueuse sulfurique qui s'y trouve. Cette méthode est extrêmement simple d'emploi et d'une précision satisfaisante, en particulier dans le domaine des tensions faibles que nous avons eu à considérer.

Les échantillons tarés de sel anhydre finement broyés sont préparés dans une boîte sèche. Toutes les mesures sont faites après un temps de contact qui dépend de la vitesse des phénomènes.

II. LES PHOSPHATES K_2HPO_4 ET $K_4P_2O_7$, ET LE COMPOSÉ RÉTICULAIRE INTERMÉDIAIRE $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$

La réaction $2 K_2HPO_4 \rightarrow K_4P_2O_7 + H_2O$ a été déjà étudiée par de nombreux auteurs. Il ne fait pas de doute que la thermolyse à l'air mène au pyrophosphate tétrapotassique. Mais l'accord est loin d'être fait sur les conditions thermiques de la réaction. Suivant les auteurs, cette dernière débute à 280° [14] ou seulement 300° [15] ou 320° [16]. Cornec et coll. [17] en accord avec un travail plus ancien de Dragounoff [18] constatent qu'elle est lente et s'étale entre 180° et 350°.

Un indice pour l'existence de deux étapes est fourni par l'analyse thermique. Osterheld et Audrieth trouvent que, environ la moitié de l'eau de constitution est perdue au cours d'une première étape. L'analyse chimique après trempe donne 51,3 % de P comme pyrophosphate pour le produit à demi décomposé et 96,7 % pour le produit décomposé qui

devrait être $K_4P_2O_7$. La nature du produit intermédiaire n'est pas élucidée.

Récemment, une publication de E. Calvet [19] aborde également ce problème par analyse enthalpique différentielle. Cet auteur observe sur le thermogramme deux zones d'absorption de chaleur assez importantes et nettement distinctes, la première étant assez complexe, sans préciser autrement les phénomènes.

Nous avons repris l'étude de cette pyrolyse. Quelques données concernant les sels K_2HPO_4 et $K_4P_2O_7$, importantes pour le but poursuivi, nous ont semblé lacunaires ou peu sûres. Nous les avons vérifiées ou complétées suivant le cas.

I. Orthophosphate K_2HPO_4 .

La forme courante de ce sel est le trihydrate $K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$ qui cristallise à partir de solutions aqueuses entre 15° et 48° C. L'étude de sa déshydratation par échauffement révélerait selon les auteurs, et suivant les conditions expérimentales, l'existence ou non d'un monohydrate. De plus, les domaines d'existence du sel anhydre et du trihydrate, en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau, restaient à déterminer.

1. HYDRATATION ISOTHERME EN VASE CLOS A 20° C

Le sel anhydre est obtenu par chauffage sous vide du produit Prolabo à 150° C pendant 4 h. Pour la détermination des tensions de vapeur, nous utilisons la méthode indirecte décrite par M. Maurin et dont le principe est rappelé dans le chapitre des généralités. Les échantillons tarés de sel anhydre finement broyés sont préparés dans une boîte sèche. Toutes les mesures sont faites après un temps de mise en contact d'au moins trois jours, temps qui semble nécessaire pour que l'échantillon ne fixe plus d'eau sous une tension donnée. La figure 1, série 1, schématise les résultats obtenus.

Le domaine de stabilité du sel anhydre s'étend de 0 à 4 mm/Hg; sa conservation ne pose pas de problème.

Le trihydrate est stable entre 6 et 7 mm/Hg, zone de tension étroite et basse qui explique la rapidité avec laquelle ce composé devient déliquescent si on le laisse à l'air.

L'hexahydrate qui cristallise au-dessous de $14,7^\circ$ dans le système binaire K_2HPO_4 - H_2O_{liq} n'est pas accessible à la température utilisée.

Entre le sel anhydre et le trihydrate, on n'observe pas de palier de tension fixe et il n'apparaît pas de domaine d'existence pouvant correspondre à un monohydrate. L'hydratation semble progressive entre 5 et

6 mm/Hg avec toutefois un ralentissement. Ces irrégularités s'accroissent lorsque les mesures de tension sont faites à des intervalles de temps plus rapprochés. La courbe en tirets de la figure 1, série 2, correspond à un essai pour lequel les mesures ont été faites toutes les 24 h. Cette courbe est décalée en moyenne de 0,5 mm/Hg, ce qui met en relief la lenteur avec laquelle le solide fixe la vapeur d'eau. Après chaque mesure, une tension plus élevée est indispensable pour que l'hydratation progresse.

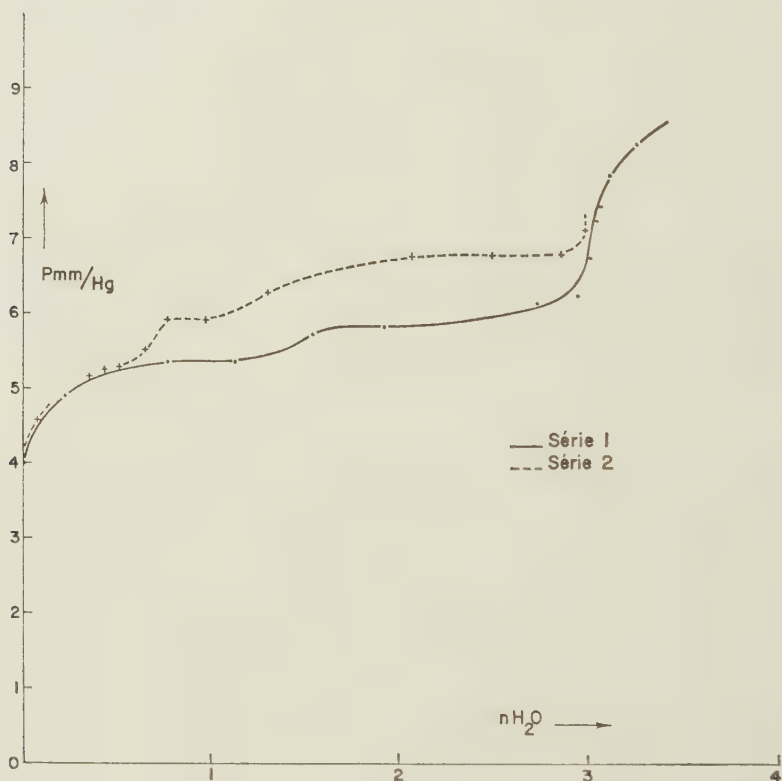


Fig. 1. — Courbe d'hydratation de l'orthophosphate K_2HPO_4 à 20° C.

2. THERMOLYSE A L'AIR DE L'HYDRATE $K_2HPO_4, 3 H_2O$

Un échantillon de l'hydrate $K_2HPO_4, 3 H_2O$ obtenu par évaporation d'une solution du sel anhydre est étudié en thermobalance avec une vitesse de chauffe de 10°/h.

Les accidents de la courbe semblent délimiter plusieurs étapes de cinétique différente. Le sel trihydraté est stable jusqu'à 40° C environ.

Entre 40° C et 110° C, on observe une diminution de poids progressive correspondant au départ de 1 à 1,4 H₂O par K₂HPO₄. A 110° C, la déshydratation s'accélère et l'échantillon a la composition du sel anhydre K₂HPO₄ à partir de 140° C environ.

Le processus de déshydratation semble complexe. On ne peut vraiment pas en conclure la formation d'un hydrate inférieur à 3 H₂O.

3. EXAMEN AUX RAYONS X DES PRODUITS D'HYDRATATION ET DE DÉSHYDRATATION

Nos diagrammes de référence des composés anhydre et trihydraté sont effectués respectivement sur un échantillon du produit Prolabo séché comme il est indiqué plus haut, et sur un composé obtenu par cristallisation d'une solution à 20° C. La position des raies de diffraction et leurs intensités relatives sont en accord avec les données bibliographiques [20], cependant un certain nombre de raies supplémentaires d'intensité moindre apparaissent.

L'étude d'échantillons partiellement hydratés ou partiellement déshydratés ne manifeste pas de phase cristalline autre que celles du sel anhydre et du sel trihydraté. C'est le cas en particulier d'échantillons de degré d'hydratation moyen voisin de 1 et 1,5 H₂O.

II. Pyrophosphate K₄P₂O₇.

Pour les différents auteurs [15] [17] [21] qui ont étudié la déshydratation thermique du pyrophosphate neutre trihydraté, le sel n'est totalement anhydre qu'aux alentours de 280° C. Certains signalent en outre la présence d'un monohydrate intermédiaire. Ces études sont relativement anciennes, les conditions expérimentales prêtent à critiques. Le facteur tension de vapeur a été négligé. Compte tenu des phénomènes que nous avons rencontrés et qui sont discutés plus loin, il était indispensable de préciser les températures et les tensions de vapeur auxquelles le sel anhydre est stable.

1. HYDRATATION ISOTHERME EN VASE CLOS

Le pyrophosphate utilisé est obtenu par pyrolyse du K₂HPO₄ à 400° C. Cette méthode est préférable à la déshydratation de l'hydrate K₄P₂O₇·3 H₂O qui, si elle est menée trop brutalement, fait apparaître une phase solution dans laquelle les ions pyrophosphoriques sont hydrolysés partiellement en ions orthophosphoriques.

Les résultats sont schématisés par la figure 2.

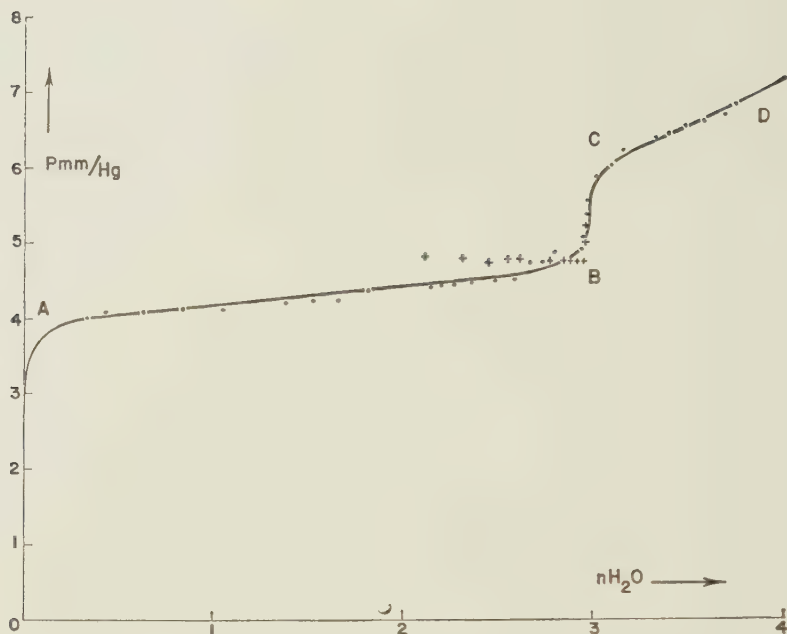


Fig. 2. — Courbe d'hydratation du pyrophosphate $K_4P_2O_7$ à $20^\circ C$.

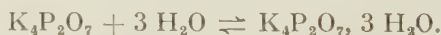
Le pyrophosphate $K_4P_2O_7$ reste anhydre jusqu'à une tension de vapeur d'eau proche de 4 mm/Hg (A).

Entre 4 et 5 mm/Hg, le sel anhydre fixe de l'eau très progressivement. La réaction est lente. A condition d'attendre suffisamment longtemps avant chaque mesure, les résultats sont reproductibles de manière satisfaisante. Une série de mesures a été effectuée en utilisant, dès le départ, la tension de vapeur d'eau correspondant à peu près à la tension de formation du trihydrate $K_4P_2O_7 \cdot 3 H_2O$ (1,7 mm/Hg) (+ +). Malgré cela, l'échantillon n'atteint la composition de cet hydrate qu'après un temps très long (100 jours).

Le domaine de stabilité du sel trihydraté $K_4P_2O_7 \cdot 3 H_2O$ est assez nettement défini entre 4,5 et 6 mm/Hg (entre B et C). La déliquescence intervient au-dessus (C D).

Dans ces conditions, nous n'avons pas obtenu d'hydrate intermédiaire entre le sel anhydre $K_4P_2O_7$ et le trihydrate.

L'allure générale des isothermes est proche d'un tracé compatible avec l'équilibre :



2. TENSION DE DISSOCIATION DE L'HYDRATE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

L'obtention de tensions reproductibles nécessite le traitement de l'échantillon pendant plusieurs jours à 50° C dans les conditions de l'expérience. Le tableau I donne les résultats obtenus ensuite, par température décroissante et croissante. En représentation semi-logarithmique, les points s'alignent convenablement selon une droite d'expression :

$$\log p = 2\,233 \frac{1}{T} + 8,285$$

ce qui donne :

$$(\Delta H)_{293}^{318} = -10\,200 \text{ cal/mole.}$$

Cette étude révèle l'existence de l'équilibre suivant :



TABLEAU I

Durée en jours	$t^{\circ}\text{C}$	Pmm/Hg
10	45	21
2	40	15,8
2	35	11,7
2	30	8,5
2	25	6,5
3	20	4,6
3	25	5,9
4	30	8,3
4	35	10,5
4	40	13,9
4	45	18,3
3	50	20,9

3. THERMOLYSE A L'AIR DE L'HYDRATE (5° C/H)

Le sel hydraté $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7, 3 \text{ H}_2\text{O}$ est stable à l'air jusqu'à 75° C. Sa déshydratation devient rapide à 80° C et se poursuit sans discontinuité jusqu'à 95° C. Contrairement à ce qui est annoncé par différents auteurs et en conformité avec les résultats de notre étude d'hydratation, nous n'avons jamais obtenu de palier intermédiaire pouvant faire penser à l'existence de mono- ou de dihydrate. Le sel $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ est anhydre dès la température de 100° C.

Remarque. -- Nos résultats sont obtenus avec $K_4P_2O_7$, 3 H_2O pur. Nous pensons que les travaux antérieurs ont utilisé un mélange plus ou moins bien défini de pyrophosphate et d'orthophosphate acide, ce qui est dû au mode de préparation, ou à la trop grande vitesse de chauffe qui provoque une fusion temporaire de l'échantillon. L'eau éliminée aux températures les plus élevées n'est pas de l'eau d'hydratation du pyrophosphate, mais de l'eau de constitution d'anions orthophosphate résultant d'une hydrolyse, comme cela est prouvé aussi par l'étude suivante de la thermolyse du composé intermédiaire $K_8(P_2O_7, 2 PO_4H)$.

TABLEAU II

 $K_4P_2O_7, 3 H_2O$

d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
9,20	15	3,766	10	2,752	35	2,263	10
6,70	5	3,615	5	2,688	25	2,149	10
4,97	20	3,476	20	2,657	25	2,097	5
4,78	5	3,263	5	2,512	15	2,008	10
4,570	10	3,076	40	2,446	10	1,975	10
4,502	5	3,005	60	2,406	10	1,795	5
4,287	5	2,947	20	2,342	5	1,726	5
3,930	5	2,882	100	2,290	10	1,651	5

 $K_4P_2O_7$

d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
4,82	25	2,919	90	2,354	5	2,021	5
4,62	5	2,755	15	2,302	5	1,955	5
3,550	10	2,736	10	2,274	5	1,696	10
3,398	5	2,619	5	2,245	5	1,662	5
3,275	5	2,533	15	2,179	5	1,470	5
3,086	10	2,453	15	2,130	15		
2,943	100	2,414	10	2,070	15		

 $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$

d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
4,64	10	2,858	100	2,414	30	1,950	20
4,435	10	2,785	15	2,384	10	1,905	10
3,982	10	2,728	10	2,330	10	1,763	10
3,066	50	2,641	5	2,290	10	1,737	15
3,031	70	2,575	5	2,220	45	1,687	10
2,928	100	2,496	30	2,090	35	1,640	10

4. EXAMEN AUX RAYONS X

Les diagrammes de poudre du sel $K_4P_2O_7$ anhydre [22] et hydraté [20] ont été publiés et sont donc connus. La liste des distances réticulaires ($d(\text{\AA})$) que nous indiquons paraît plus complète bien qu'en accord avec les publications citées. Les intensités relatives des raies ne sont pas tout à fait concordantes.

III. Combinaison intermédiaire $K_3H_2(PO_4)_2P_2O_7$.

1. THERMOLYSE A L'AIR DE K_2HPO_4

La thermogravimétrie à l'air donne des résultats nets, à condition d'utiliser une vitesse de chauffe qui ne dépasse pas 5°C/h . La figure 3 schématise une courbe obtenue. Les deux paliers de poids constant extrêmes correspondent respectivement à l'orthophosphate K_2HPO_4 anhydre et au pyrophosphate $K_4P_2O_7$ au-dessus de 400°C . A mi-chemin entre ces deux paliers, s'amorce vers 275° un palier intermédiaire dû à la formation d'une combinaison. Cette dernière perd un peu d'eau à mesure que la température s'élève, mais sa décomposition n'intervient qu'au-dessus de 310°C . La pyrolyse s'opère donc bien en deux étapes principales. En négligeant la légère perte d'eau de la combinaison intermédiaire entre 275° et 340°C , chacune des deux étapes correspond à la perte d'une moitié de l'eau de constitution de l'orthophosphate K_2HPO_4 . Ces résultats sont en accord avec les remarques d'Osterheld et Audrieth, au moins qualitativement ; ces auteurs n'utilisent que l'analyse thermique différentielle et leur vitesse de chauffe est très supérieure à la nôtre.

On vérifie par thermogravimétrie (vitesse de chauffe $1^\circ/\text{h}$) qu'un palier de poids constant est atteint à 260°C , où la perte de poids correspond sensiblement au départ de $0,25 \text{ H}_2\text{O}$ par K_2HPO_4 .

Cette température étant maintenue, on constate que l'échantillon perd du poids très lentement ($0,02 \text{ H}_2\text{O}/K_2HPO_4$) après 24 h. Si la température du four est un peu supérieure (280° par ex.), la perte peut atteindre $0,3 \text{ H}_2\text{O}$ après 12 h. Nous préparons donc les échantillons à 260°C .

2. CARACTÉRISATION DU PRODUIT INTERMÉDIAIRE

L'analyse chimique, ainsi que la chromatographie du produit ainsi obtenu, et mis en solution, révèlent la présence simultanée d'ions pyro- et orthophosphates et d'eux seuls.

L'analyse potentiométrique nous permet de conclure à la présence de ces deux groupements dans le rapport :

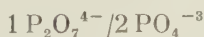




Fig. 3. — Thermogramme de l'orthophosphate K_2HPO_4 ($5^\circ/h$).

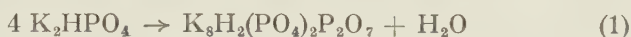
L'examen aux rayons X révèle une entité cristalline nouvelle (tableau II) distincte des phosphates connus. Il ne peut donc pas s'agir d'un mélange des deux sels $K_4P_2O_7$ et K_2HPO_4 .

Les mêmes échantillons solides ont été soumis à un examen spectrographique infrarouge. Les spectres obtenus ont été comparés à ceux des phosphates $K_4P_2O_7$ et K_2HPO_4 et du mélange de ces deux sels. On y trouve les bandes caractéristiques de l'ion orthophosphate et de l'ion pyrophosphate. De légères différences sont discutées plus loin.

Mais il ne fait pas de doute que des groupements orthophosphate et pyrophosphate existent dans le réseau cristallin de la combinaison. On peut donc classer cette dernière parmi les espèces réticulaires. Il résulte de cet ensemble une formule possible pour la combinaison cristalline :



Les deux réactions successives mises en évidence par thermolyse s'écrivent :



Remarque. — Dans une étude concernant la déshydratation par thermogravimétrie du sel $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2 H_2O [23], Cl. Morin obtient un produit « A » de caractéristiques X très voisines de celles de notre combinaison mais de composition mal définie (le rapport $\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_7$ varie de 2 à 2,5). A notre avis [24], le produit « A » ne pouvait être qu'un mélange, ce qui a été reconnu depuis [25].

3. THERMOLYSE DE K_2HPO_4 SOUS VIDE ET EN VASE CLOS

Le but de l'opération est l'étude de la décomposition thermique du phosphate K_2HPO_4 par la mesure des tensions de vapeur d'eau. L'appareil utilisé est conçu de telle façon qu'on puisse mesurer des tensions de vapeur d'eau allant jusqu'à 50 mm/Hg. La température du four est maintenue constante à $\pm 1^\circ \text{C}$.

a) Résultats concernant la réaction (1) de la thermolyse à l'air.

Une première expérience menée à température croissante a montré que des tensions mesurables étaient développées vers 170°C , donc que la réaction est commencée sous vide à cette température.

Les essais isothermes révèlent une élévation progressive de la tension de vapeur d'eau en fonction du temps. Voici quelques résultats de mesures :

Essai (1)	Tension de vapeur en mm/Hg						
	8	12,7	18,1	23,4	27,2	27,7	
	Temps (heures) . . .						
	12	42	66	114	138	162	
Essai (2)	24,8	26,2	29,2	31,8	32,8	37,7	44,6
	120	144	168	192	216	264	412
							484

Même après vingt jours, la tension continue à croître lentement. L'équilibre n'est certainement pas atteint dans ces conditions. Si, à ce moment, on abaisse légèrement la température (10°C), la pression ne varie pas

sensiblement dans l'enceinte. On a tout au plus arrêté le processus de déshydratation sans amorcer la réaction inverse.

On vérifie par un examen aux rayons X des produits ramenés à 20° C qu'il s'était bien formé du composé intermédiaire $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ pendant l'expérience isotherme.

b) Résultats concernant la réaction (2) de la thermolyse à l'air.

Les phénomènes sont comparables à ceux qui viennent d'être décrits pour la réaction (1). La réaction (2) est commencée sous vide à 265° C. La tension de vapeur d'eau varie en fonction du temps. Exemple de mesures effectuées :

Pmm/Hg ...	5,25	16,45	19,9	21,85	24,85
Temps (h) ..	24	48	96	144	288

Des états d'équilibre ne sont pas atteints en vase clos.

4. HYDROLYSE DU PYROPHOSPHATE $K_4P_2O_7$ PAR LA VAPEUR D'EAU

Le sel $K_4P_2O_7$ anhydre prend du poids si on le maintient à 200° C sous un courant d'azote saturé d'humidité. En moles d'eau par mole de pyrophosphate, l'échantillon a pris 0,1 H_2O après 10 h, 0,45 H_2O après 48 h.

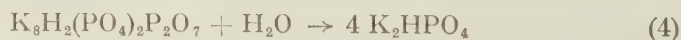
Cette dernière valeur représente une limite dans les conditions expérimentales utilisées.

On vérifie que cette prise de poids correspond à la formation du composé intermédiaire par analyse de l'échantillon aux rayons X. 90 % du pyrophosphate est donc ainsi transformé en composé intermédiaire suivant la réaction :



Cette transformation peut être rendue totale dans des conditions d'hydrolyse plus énergiques. C'est le cas en tube scellé en présence d'une quantité d'eau supérieure à la quantité nécessaire à la réaction (3) ci-dessus. Le pyrophosphate est traité de la sorte à 180° C pendant plusieurs heures. L'aspect de l'échantillon donne à penser qu'il a pu y avoir passage partiel en solution.

Si on utilise en tube scellé de l'eau en quantité suffisante pour une hydrolyse totale du pyrophosphate $K_4P_2O_7$ en orthophosphate K_2HPO_4 , le produit de réaction est encore le composé intermédiaire. La réaction :



n'est pas mise en évidence dans ces conditions.

5. PRÉPARATION DU COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE PAR VOIE AQUEUSE

Nous constatons que le composé intermédiaire est très hygroscopique (une pression de vapeur d'eau de 5 mm/Hg suffit à l'amener en déliquescence à 20° C). Une vérification par rayons X nous permet de constater que le solide en équilibre avec la solution est toujours le même composé ; ce qui laisse envisager une possibilité de préparation par voie aqueuse. De fait, l'évaporation sous vide à 20° C, d'une solution concentrée de pyrophosphate neutre et d'orthophosphate monoacide dans le rapport de un pour deux nous fournit effectivement ce sel.

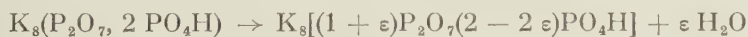
6. CHOIX DE FORMULE POUR LE COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE

On constate au cours de la thermolyse à l'air de K_2HPO_4 (fig. 3) une légère perte d'eau entre 275° et 340° sans dommage pour le réseau cristallin du composé intermédiaire. Dans l'étude de la réaction (3) la prise d'eau expérimentale se trouve toujours un peu inférieure à la quantité théorique. L'interprétation de ces faits est facilitée par le choix d'une formule englobant l'hydrogène dans la partie anionique. En effet, la structure cristallographique de la combinaison n'étant pas connue, plusieurs modes d'écriture pouvaient être envisagés. Par exemple :



a) On sait que dans les sels cristallisés, les hydrogènes « acides » forment des liaisons hydrogène qui mettent en cause les anions et il est admis que l'ensemble de ces liaisons contribue de manière parfois déterminante à assurer la cohésion du réseau cristallin qui les renferme. Ce doit être le cas de notre combinaison, dans laquelle nous ne sommes toutefois pas en mesure de préciser ceux des anions particuliers qui sont reliés par des ponts hydrogène.

b) La formule que nous préconisons permet de rendre compte de manière simple de la légère perte d'eau que la combinaison subit entre 275° et 340° C, sans que son réseau cristallin s'écroule. A 275° C, la combinaison possède la composition stœchiométrique correspondant à la formule $K_8(P_2O_7, 2 PO_4H)$. A 340° C, la perte d'eau de constitution est voisine de 0,1 mole H_2O par mole de $K_8(P_2O_7, 2 PO_4H)$. Entre ces deux températures, il est plausible d'admettre l'évolution suivante qui n'affecte apparemment qu'une fraction des anions :



avec ε compris entre 0 et 0,1 dans nos conditions expérimentales. Notre espèce réticulaire semble donc susceptible de non-stœchiométrie.

IV. Étude par spectroscopie infrarouge.

Un premier examen avec un appareil peu précis dans la région où apparaissent les bandes de vibration dues aux groupements anioniques ne révèle pas de différences sensibles entre les spectres du mélange ($K_4P_2O_7 + 2 K_2HPO_4$) et de la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$. Dans de meilleures conditions, de légères différences apparaissent, que nous allons examiner (fig. 4).

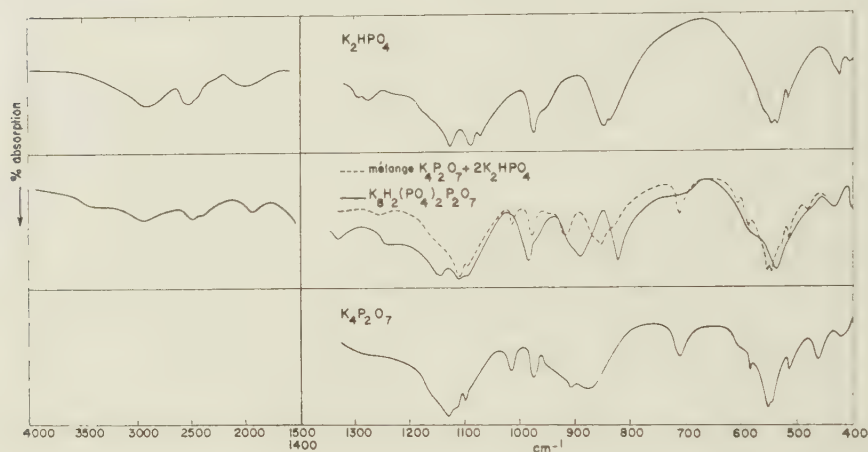


Fig. 4. — Spectres infrarouges de l'orthophosphate K_2HPO_4 , du pyrophosphate $K_4P_2O_7$ et du composé intermédiaire $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.

Depuis les travaux de Hadzi, les phosphates acides sont classés parmi les composés possédant de fortes liaisons hydrogène. Les spectres I. R. de ces composés sont caractérisés par la présence de deux bandes de vibration νOH dans la région $3\,000$ à $1\,900\text{ cm}^{-1}$ séparées par 300 à 500 cm^{-1} (bandes A et B). Les résultats expérimentaux sont expliqués en termes d'effet tunnel du proton à travers une barrière de potentiel, cette interprétation vaut pour les effets de la deutération qui déplace les bandes A et B autour de $2\,800$ et $2\,100\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Il y a désaccord dans la littérature sur l'attribution de la bande C qui ne se déplacerait pas par deutération ; il semble qu'elle soit due soit à la vibration de valence νOH , soit à une combinaison avec celle-ci. Ces trois bandes A, B et C ont en général une demi-largeur assez importante (de 100 à 300 cm^{-1}) et des intensités variables. Entre $1\,200$ et $1\,600\text{ cm}^{-1}$,

on trouve souvent une bande plus étroite D, identifiée à δ OH, vibration de déformation dans le plan. Le dédoublement des bandes A, B et D reste non expliqué.

Le spectre du phosphate K_2HPO_4 coïncide avec celui donné par Thompson [26]. Une attribution approximative des bandes de vibration du pyrophosphate $K_4P_2O_7$ peut être faite à partir de travaux sur ce composé [27] ou sur des pyrophosphates acides [28] [29]. Généralement, les spectres publiés ne révèlent pas la multiplicité de la bande que nous relevons vers $1\,100\text{ cm}^{-1}$. L'existence de trois pics distincts dans cette région résulte soit de l'influence du champ cristallin, soit d'un abaissement de symétrie du groupement moléculaire, sans que nous puissions préciser davantage dans l'état actuel de nos connaissances.

Les tableaux III et IV facilitent la comparaison des spectres des deux sels simples K_2HPO_4 et $K_4P_2O_7$ avec celui de la combinaison $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.

TABLEAU III

Attribution	Symbole	K_2HPO_4	$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$
ν OH	A	{ 3 150	2 880
		{ 2 950	
	B	{ 2 500	2 520
		{ 2 400	
	C	1 900	1 900
δ OH	D	{ 1 300	1 330
		{ 1 280	

TABLEAU IV

Attribution possible	K_2HPO_4	$K_4P_2O_7$	$K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$
$\nu_s PO_3$	{ 975	950	985
	{ 950		
ν P-OH	{ 850	910	893
+ (ν_{as} P-O-P)	{ 835	875	823
ν_s P-O-P		710	700 ep
$\nu_s PO_3$	517	518	
$\nu_{as} PO_3$	{ 1 125	1 133	1 145
	{ 1 085		
	{ 1 070		
$\delta_{as} PO_3$	{ 546	584	570
	{ 537		
ρ PO_3	{ 445	548	435
	{ 428		
	{ 410		

Dans la région 4 000-1 500 cm^{-1} , on retrouve les bandes de vibration dues aux groupements OH liés par liaisons H des phosphates acides. Par rapport au spectre de l'orthophosphate K_2HPO_4 , on note un rapprochement léger des bandes A et B ($\nu_A - \nu_B = 450 \text{ cm}^{-1}$ dans K_2HPO_4 , 360 cm^{-1} dans la combinaison). La bande de déformation D voit sa fréquence augmenter très sensiblement de 30 cm^{-1} environ (1 300 $\text{cm}^{-1} \rightarrow 1\,330 \text{ cm}^{-1}$).

Dans la région où apparaissent les vibrations des groupements anioniques, on aperçoit des changements assez importants qui affectent essentiellement les modes $\nu\text{P} - \text{OH}$. Là où l'orthophosphate et le pyrophosphate présentaient une bande plus ou moins large à deux maximum rapprochés (15 et 35 cm^{-1} respectivement), le composé intermédiaire possède deux pics bien distincts distants de 70 cm^{-1} . Il y a eu étalement de spectre dans cette région ; alors que l'ensemble $\nu_{as}\text{PO}_3$ se situe à une fréquence supérieure de 10 à 15 cm^{-1} , l'ensemble $\nu\text{P} - \text{OH} (\perp \nu_{as}\text{P} - \text{O} - \text{P})$ s'est déplacé d'une quantité à peu près égale vers les plus basses fréquences.

Dans la région 700 cm^{-1} , la bande $\nu_s\text{P} - \text{O} - \text{P}$ du pyrophosphate a fait place à un épaulement d'intensité moindre.

Dans la région où on trouve la bande de vibration ν_2 (550 cm^{-1}) du groupement PO_4 (symétrie T_d), le maximum est légèrement déplacé (10 cm^{-1}) vers les plus grandes longueurs d'onde. Il est difficile de trouver une explication à l'ensemble de ces phénomènes. Il faut remarquer tout de même que ce sont les modes de vibration où interviennent les groupements OH plus ou moins fortement liés qui sont les plus perturbés. Le passage de l'orthophosphate K_2HPO_4 au composé intermédiaire $\text{K}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ apporte deux modifications importantes dans ce domaine :

— le nombre d'atomes de H a diminué. Le rapport atomique H/O est passé de 2/8 dans un cas à 2/15 dans l'autre ;

— dans l'orthophosphate, il est vraisemblable qu'on ait des groupements $\text{O}_3\text{PO}_* - \text{H} \dots \text{OPO}_3$ où deux anions orthophosphates sont liés par pont hydrogène ; liaison forte si on en croit les études nombreuses effectuées sur les phosphates acides de ce type. Dans le composé intermédiaire, les groupements précédents peuvent, soit avoir complètement disparus, soit persister en nombre inférieur, en concurrence avec des groupements du type $\text{O}_3\text{PO}_* - \text{H} \dots \text{O}_3\text{P} - \text{O} - \text{P}$ où un anion ortho- et un anion pyrophosphorique sont liés par liaison H. L'existence d'une telle liaison peut modifier l'ordre des liaisons P-O des groupements PO_3 de façon plus ou moins importante selon que le caractère donneur accepteur de H $\dots$ O est plus ou moins favorisé. On sait que l'existence d'une liaison H entre groupements tels que ceux-ci entraîne théoriquement un nivellement des liaisons $\text{P}_* - \text{O}$ et P-O. Ce qui se traduit dans le cas du spectre de l'orthophosphate par un rapprochement des bandes ν_3

(1 100 cm^{-1}) et ν_1 (800 cm^{-1}). Comme nous observons le phénomène inverse, cela pourrait être dû à la diminution de l'influence des liaisons hydrogène.

En conclusion, la combinaison renferme des groupements PO_4 et P_2O_7 . Les différences relevées entre les spectres de cette combinaison $\text{K}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ et celui du mélange $2 \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de même composition centésimale, ou bien ceux des sels simples, sont vraisemblablement dues à la présence simultanée dans un édifice cristallin de composition bien définie, de groupements PO_4 et P_2O_7 liés d'une manière ou d'une autre par des ponts hydrogène.

V. Conclusions.

Les monohydrates des sels K_2HPO_4 et $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ signalés par la bibliographie n'ont pas été trouvés. Le passage entre l'hydrate habituel $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et l'orthophosphate anhydre est réversible, mais les phénomènes sont très lents. Avec le pyrophosphate, l'étude de l'équilibre :



donne :

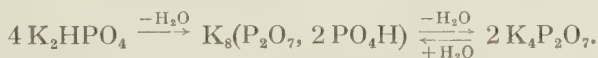
$$\log p = -2\,233 \frac{1}{T} + 8,285$$

et

$$(\Delta\text{H})_{213}^{318} = -10\,200 \text{ cal/mole.}$$

La thermolyse de K_2HPO_4 se fait en deux étapes. Il se forme d'abord la combinaison cristalline $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7, 2 \text{K}_2\text{HPO}_4$ ou $\text{K}_8(\text{P}_2\text{O}_7, 2 \text{PO}_4\text{H})$ qui perd une fraction de son eau de constitution avant de se décomposer en donnant du pyrophosphate neutre. Cette combinaison a aussi été isolée par voie aqueuse et par hydrolyse à la vapeur d'eau de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

L'ensemble des résultats obtenus peut être résumé par le schéma :



Le composé intermédiaire représente indiscutablement un stade défini entre ortho- et pyrophosphate.

III. LES PHOSPHATES $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ ET $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$ ET LE COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE $\text{K}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

Le composé $\text{K}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ est un intermédiaire défini entre orthophosphate K_2HPO_4 et pyrophosphate $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Nous avons pensé qu'il pouvait exister une série comparable aboutissant au pyrophosphate $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$.

Nous avons donc repris l'étude de ce dernier, au cours de laquelle nous avons rencontré un orthophosphate de formule $K_3H_3(PO_4)_2$. Une fois l'orthophosphate et le pyrophosphate simples obtenus, il devenait possible de rechercher la combinaison intermédiaire présumée.

I. Le pyrophosphate $K_3HP_2O_7$.

1. PRÉPARATION

Les deux méthodes suivantes donnent satisfaction pour l'obtention de l'hydrate défini $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$.

a) *Méthode dérivée de celle de Lauffenburger pour préparer le pyrophosphate dipotassique et utilisée aussi par Boullé...*

Nous opérons comme suit : une solution concentrée de $K_4P_2O_7$ est additionnée d'une quantité équimoléculaire d'acide acétique. L'ensemble étant maintenu à température assez basse (0° à 5° C) et convenablement agité, on ajoute un volume d'alcool éthylique 7 à 8 fois supérieur.

b) *Précipitation en milieu alcool éthylique d'une solution renfermant $K_4P_2O_7$ et $K_2H_2P_2O_7$ en quantités équimoléculaires.*

On prend les mêmes précautions que ci-dessus (agitation, température).

Dans les deux cas, le précipité isolé sur verre fritté est lavé plusieurs fois à l'alcool, ensuite à l'éther et séché modérément en dessiccateur. La préparation est rapide, le rendement est bon, mais la cristallinité du produit est très variable. Les diagrammes de poudre les meilleurs ont été obtenus à partir d'échantillons résultant de l'évaporation lente d'une solution de composition convenable en atmosphère sèche et à 0° C.

2. ANALYSE ET CARACTÉRISATION

a) Les résultats des dosages du phosphore et du potassium sont en assez bon accord avec les quantités théoriques :

	Calculé	Trouvé
% P_2O_5	41	42
% K_2O	40,8	40,5

Après mise en solution, la neutralisation par la soude ne peut correspondre qu'à celle d'un H acide faible par atome de phosphore. La présence éventuelle d'une faible quantité de sel $K_2H_2P_2O_7$ est impossible à déceler de cette façon.

La thermogravimétrie met en évidence que certains échantillons provenant des préparations utilisant la précipitation dans l'alcool pourraient contenir une faible proportion de sel $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$. Il suffit alors qu'une quantité équivalente de $K_4P_2O_7$, $3 H_2O$ soit formée pour que ces impuretés ne soient pas décelables par analyse élémentaire.

C'est la thermogravimétrie qui constitue le meilleur critère de pureté ; elle montre que les produits les plus purs sont obtenus par cristallisation lente de la solution aqueuse.

b) Caractéristiques Debye-Scherrer du trihydrate et du sel anhydre.

Comme le montre le thermogramme discuté plus loin, le trihydrate perd facilement la totalité de l'eau de cristallisation et donne sans intermédiaire le sel $K_3HP_2O_7$ anhydre qui possède un domaine de stabilité thermique appréciable.

Les diagrammes Debye-Scherrer différencient bien ces deux phases (tableau V).

3. TENSIONS DE DISSOCIATION DE L'HYDRATE

Une étude tensiométrique sur un échantillon de composition voisine du trihydrate révèle l'existence de l'équilibre :



Les tensions reproductibles à température donnée s'établissent facilement après élévation et abaissement de température.

T° C	20	25	35	40	45
Pmm/Hg .	3,9	5,3	9,2	12,4	15,4

L'expression analytique de la droite semi-logarithmique est la suivante :

$$\log p = -2\,260 \frac{1}{T} + 8,315$$

ce qui donne :

$$(\Delta H)_{293}^{313} = -10\,800 \text{ cal/mole}$$

La tension de dissociation de l'hydrate est relativement faible : 3,9 mm/Hg à 20° C. Le sel anhydre doit être manipulé et conservé à l'abri de l'humidité atmosphérique.

L'hydrate est peu hygroscopique. On le manipule à l'air sans qu'il évolue jusqu'à la solution saturée. Bien cristallisé, on peut le conserver en pilulier sans précaution particulière.

4. THERMOLYSE A L'AIR DE L'HYDRATE $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$

La figure 5 schématise un thermogramme obtenu dans les conditions suivantes : vitesse de chauffe $10^\circ/h$; atmosphère normale ; prises d'essai de 200 à 300 mg.

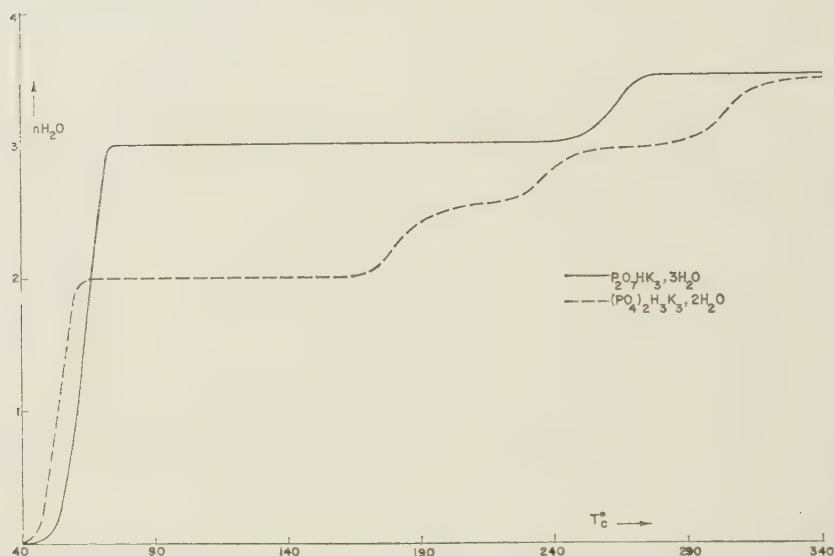


Fig. 5. — Thermogrammes du pyrophosphate $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$ (trait continu) et de l'orthophosphate $K_3H_3(PO_4)_2, 2 H_2O$ (tirets).

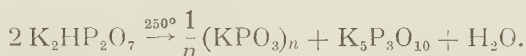
Deux étapes nettement séparées sont mises en évidence :

a) La déshydratation débute à $50^\circ C$ et s'arrête vers $75^\circ C$; la perte de poids correspond bien au départ de $3 H_2O$ par $K_3HP_2O_7$. Le produit résultant est stable ; entre 75° et 250° , son diagramme Debye-Scherrer reste inchangé.

b) La thermolyse du pyrophosphate débute à $250^\circ C$ et se termine à 280° . La différence de poids correspond au départ de $0,5 H_2O$ par $K_3HP_2O_7$. Le diagramme X de poudre de l'échantillon recueilli à cette température est semblable à ceux recueillis à des températures plus élevées jusqu'à $400^\circ C$. Les pics de diffraction principaux révèlent la présence de polyphosphate de Kurrol et très probablement de triphosphate. Cependant, certains de ceux qui permettraient de caractériser le triphosphate sont très légèrement déplacés (15 et $13,8 \rightarrow 14,87$ et 14), d'autres sont absents ($16,4$).

L'étude infrarouge du même échantillon confirme la présence des deux composés. Confirmation supplémentaire : en séparant la partie insoluble $(\text{KPO}_3)_n$, on obtient par évaporation de la solution un produit dont les caractéristiques sont celles de $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2 H_2O .

Les proportions des parties soluble et insoluble du résidu de thermolyse sont telles qu'on peut écrire la réaction de dégradation du diphosphate comme suit :



Remarques. — La thermolyse du pyrophosphate ne fournit pas de tétraphosphate $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Des résultats aussi nets ne sont obtenus au départ du trihydrate que si les conditions expérimentales précisées sont respectées. Ainsi, une montée de température trop vive ou une accumulation de vapeur d'eau sur l'échantillon amènent des complications et des processus de décomposition différents. La thermolyse du sel $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ anhydre n'est pas sujette à ces complications.

5. ÉTUDE DE LA THERMOLYSE DE L'HYDRATE $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, 3 H_2O PAR ANALYSE THERMIQUE

L'expérience a lieu sur un appareil Adamel. La vitesse de chauffe ($300^\circ/\text{h}$) est très supérieure à celles qui sont utilisées en thermogravimétrie. Nous verrons que la géométrie de l'échantillon a une importance déterminante sur les phénomènes.

a) Opérations à l'air.

Les résultats sont schématisés par la figure 6. La courbe présente six phénomènes endothermiques, au moins, et un phénomène exothermique BC situé entre les deux premiers pics endothermiques AB et CD.

Du fait des conditions expérimentales, les phénomènes qui correspondraient au thermogramme sont décalés maintenant vers des températures plus élevées. Le premier effet endothermique qui débute vers 70° pourrait être attribué à la réaction de déshydratation indiquée par le thermogramme :



Mais un phénomène nouveau est manifesté par le pic exothermique BC. Pour l'élucider, l'hypothèse d'une hydrolyse des anions pyro est envisagée. Cette hydrolyse devrait être possible si la tension de vapeur d'eau est suffisamment élevée.

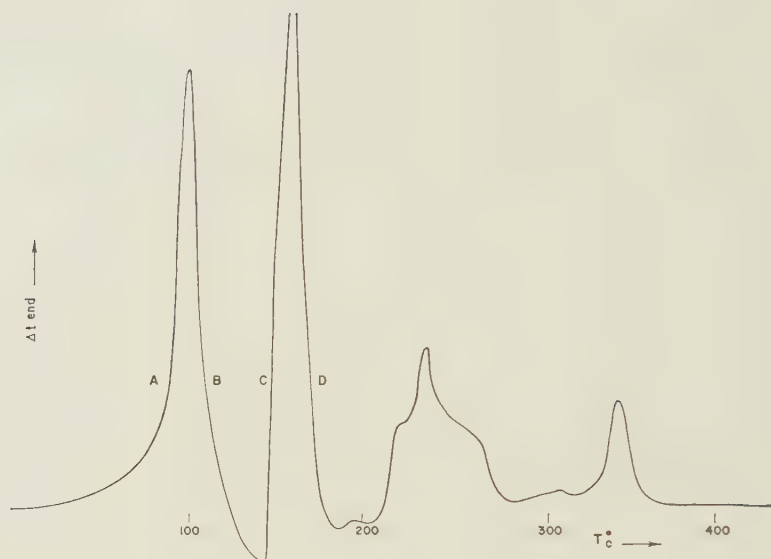


Fig. 6. — Analyse thermique différentielle de l'hydrate $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$ (300°/h).

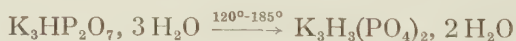
b) Opérations en tube scellé.

Nous avons observé le comportement d'un échantillon au microscope à platine chauffante, la vitesse de chauffe étant de 250°/h et le composé maintenu en tube scellé.

A 85°, $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$ fond dans son eau d'hydratation. Vers 120°-125° : phénomène de recristallisation (apparition de longues aiguilles dans la masse liquide, qui s'enchevêtrent jusqu'à cristallisation totale).

Vers 160°-180°, les trois phases solide-liquide-gaz se maintiennent. Après examen chimique, rayons X et spectre I. R. ces cristaux se trouvent être du sel $K_3H_3(PO_4)_2, 2 H_2O$ étudié plus loin et qui a la même composition centésimale que l'hydrate $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$.

La réaction :



qui peut être rendue totale en tube scellé vers 130°, se produit sans variation sensible de poids et peut constituer une méthode de préparation rapide de l'orthophosphate $K_3H_3(PO_4)_2, 2 H_2O$.

L'essai d'analyse thermique en tube scellé schématisé par la figure 7 est décomposé en deux temps :

— 1^{er} temps (tirets).

L'expérience est arrêtée à 180° C après les phénomènes endothermique AB et exothermique BC.

— 2^e temps (trait continu).

On ouvre le tube et on pratique un nouvel essai d'analyse thermique. La courbe ne présente plus les premiers pics AB et BC, mais tous les accidents suivants, comme pour l'essai de la figure 6. Il ne fait donc pas de doute que les effets endothermiques à partir de CD et vers les températures plus élevées sont dus au sel $K_3H_3(PO_4)_2, 2 H_2O$, et que les deux premiers phénomènes AB endothermique et BC exothermique correspondent respectivement à la fusion de $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$ et à la cristallisation de $K_3H_3(PO_4)_2, 2 H_2O$.

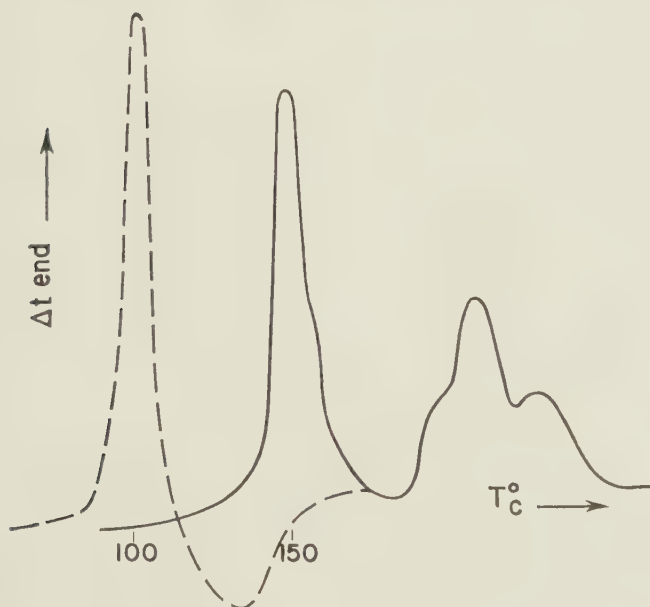


Fig. 7. — Analyse thermique différentielle de l'hydrate $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$.

— Courbe en tirets : en atmosphère confinée.

— Trait continu : à l'air.

Remarque. — La succession des réactions révélée par les différents essais d'analyse thermique permet d'interpréter de manière satisfaisante les thermogrammes du sel $K_3HP_2O_7, 3 H_2O$ enregistrés en opérant à 300° C/h. La perte de poids se fait en plusieurs étapes : elle débute à 70 °C s'interrompt entre 110° et 120° C pour reprendre ensuite et se terminer vers 150° C. Les domaines de température de ces étapes successives coïncident avec ceux de l'analyse thermique. La perte de poids totale enregistrée à ce stade est comprise entre 2 et 3 H_2O , toujours inférieure à 3 $H_2O/K_3HP_2O_7$. L'aspect du thermogramme varie avec l'état de la poudre et les conditions

de l'expérience. Il est bien évident que toutes les dispositions qui tendront à retenir l'eau d'hydratation au voisinage de l'échantillon (tassement de la poudre, creuset avec couvercle) favoriseront l'hydrolyse du pyrophosphate et la cristallisation du sel orthophosphorique.

En résumé : au-dessus de 50°C $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, 3 H_2O libère de la vapeur d'eau en donnant le sel anhydre. Lorsque les conditions sont telles que toute l'eau d'hydratation n'est pas évacuée, ce sel fond. On vérifie que l'ion pyrophosphate subit alors une hydrolyse partielle à la suite de laquelle la phase fondue dépose le sel $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O .

II. L'orthophosphate $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O .

L'hydrolyse du pyrophosphate $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, 3 H_2O conduit à un sel orthophosphorique de composition centésimale identique $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O . G. Bery [31] signale l'existence d'un sel double de formule K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , 2 H_2O dans le système ternaire de solubilité $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ à 50°C . Il s'agirait d'un composé métastable de domaine d'existence très étroit qui n'a pas été isolé. La proximité des branches de solubilité de sels stables et notamment du sel KH_2PO_4 le rend difficilement accessible. Il pourrait s'identifier avec l'orthophosphate $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O que nous avons obtenu.

1. PRÉPARATION

Nous avons fait évaporer des solutions équimoléculaires de K_2HPO_4 + KH_2PO_4 en atmosphère sèche. Le plus souvent à 20°C , KH_2PO_4 précipitait le premier et subsistait dans l'échantillon sec final en proportion importante ; il était difficile d'y déceler K_2HPO_4 qui, comme on sait, est en général mal cristallisé.

Mais, il nous est arrivé d'obtenir un produit dont le diagramme Debye-Scherrer est nouveau et différent de ceux des sels de départ. Ce nouveau produit s'obtient aussi par évaporation des mêmes solutions au bain-marie. La température peut être portée jusqu'à 150°C . Au bain-marie, il arrive que KH_2PO_4 cristallise le premier.

Le produit ainsi préparé, et le $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O résultant de l'hydrolyse du pyrophosphate ont bien le même diagramme X de poudre.

2. ANALYSE DES PRODUITS PRÉPARÉS

— Les produits obtenus à température relativement basse (moins de 50°C) peuvent contenir une faible proportion d'orthophosphates simples. Dans ce cas, la chromatographie et la potentiométrie en solution ne permettent pas de les déceler. L'expérience a montré que le

diagramme Debye-Scherrer des mélanges contenant une faible proportion de sel KH_2PO_4 présente la raie principale $\theta = 11,95$, facilement repérable, de ce dernier. Ce critère a été utilisé comme test de pureté de nos composés.

— Les produits obtenus à température plus élevée peuvent renfermer une faible proportion de pyrophosphate $\text{K}_3\text{HP}_7\text{O}_{17}$, 3 H_2O facile à mettre en évidence qualitativement par chromatographie et quantitativement par potentiométrie.

La préparation du sel avec un degré de pureté élevé est difficile. L'ensemble des vérifications a montré qu'il était préférable d'utiliser la cristallisation par évaporation lente d'une solution à 20°C ; les produits sont alors exempts de pyrophosphate et les quantités de KH_2PO_4 et K_2HPO_4 peuvent être considérées comme négligeables.

3. THERMOLYSE A L'AIR DE L'HYDRATE $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O (fig. 5, courbe en tirets)

La vitesse de chauffe adoptée étant $5^\circ/\text{h}$, la perte de poids qui débute à 45°C correspond au passage au sel anhydre $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$ dès 60°C .

4. DIAGRAMMES DEBYE-SCHERRER

L'hydrate $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$, 2 H_2O et son produit de déshydratation qui est stable à l'air jusqu'à 160°C possèdent des diagrammes de poudre caractéristiques (tableaux V et VI). Il est exclu que le produit de déshydratation soit un mélange des deux sels KH_2PO_4 et K_2HPO_4 .

Remarque. — La distribution des raies des deux sels anhydres $\text{K}_3\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_7$ et $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$ est telle en position et en intensité relative, qu'une différenciation à l'aide des deux seuls diagrammes de poudre nous paraît aléatoire. L'examen d'un mélange des deux sels par cette méthode ne permettrait pas de conclure. Mais l'ensemble des propriétés que nous avons étudiées montre bien leur individualité. Notons que les spectres X de leurs hydrates respectifs se différencient très bien.

5. TENSIONS DE DISSOCIATION DE L'HYDRATE

Ce sel est légèrement hygroscopique à la température ambiante. On peut le manipuler sans précaution spéciale si le degré hygrométrique n'est pas anormalement élevé, sinon il évolue jusqu'à sa solution saturée.

Une étude tensiométrique révèle l'existence d'un équilibre :



les tensions de dissociation, facilement reproductibles, étant les suivantes :

T° C	19	25	30	35	40	44,5
Pmm/Hg.	2,68	4,33	6,26	8,58	12,34	15,97

L'expression analytique de la droite semi-logarithmique est la suivante :

$$\log P = -2850 \frac{1}{T} + 10,198$$

ce qui donne :

$$(\Delta H)_{293}^{313} = -12\,700 \text{ cal/mole}^{-1}.$$

III. Thermolyse du sel $K_3H_3(PO_4)_2$.

La courbe représentée sur la figure 8 traduit la perte de poids en fonction de la température d'un échantillon de $K_3H_3(PO_4)_2$ placé en thermobalance à l'air et soumis à une vitesse de chauffe de 5°C/h . La perte de poids totale correspond au départ de $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ par $K_3H_3(PO_4)_2$ mis en œuvre ; elle débute à 160° environ et n'est complètement terminée que vers 400°C .

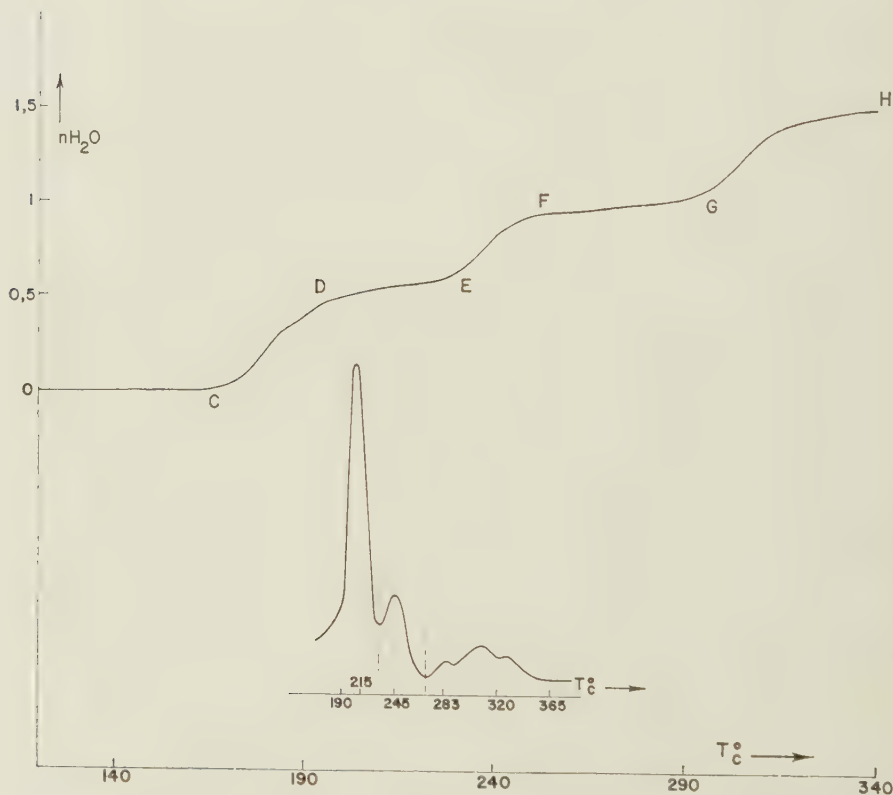
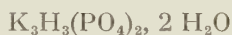


Fig. 8. — Thermogramme de l'orthophosphate $K_3H_3(PO_4)_2$ ($5^\circ/\text{h}$).
Analyse thermique différentielle ($300^\circ/\text{h}$).

TABLEAU V



d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
8,45	50	3,299	15	2,646	10	1,974	10
6,52	10	3,275	20	2,590	50	1,937	46
5,24	5	3,229	15	2,554	90	1,893	25
5,14	5	3,195	10	2,486	60	1,7748	10
4,99	20	3,049	5	2,408	5	1,5938	10
4,92	20	2,995	5	2,354	5	1,5671	10
4,457	40	2,954	45	2,291	5	1,5243	10
4,226	30	2,926	45	2,263	5	1,4869	10
3,938	15	2,882	40	2,241	5	1,4053	70
3,834	25	2,829	25	2,074	20	1,3900	5
3,572	10	2,747	20	2,052	5	1,3757	5
3,476	20	2,723	100	2,030	5	1,3634	5



d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
7,68	10	3,463	10	2,561	60	2,101	10
5,86	5	3,323	75	2,434	10	2,051	5
5,18	10	3,275	90	2,372	5	1,992	5
4,87	20	3,240	35	2,342	5	1,953	50
4,71	15	3,010	30	2,315	5	1,862	10
4,571	20	2,932	100	2,290	30	1,853	10
4,308	5	2,841	20	2,265	5	1,524	10
3,780	20	2,761	30	2,167	45	1,511	5
3,516	20	2,672	20	2,115	15	1,433	5

La composition du résidu est identique à celle du produit laissé par la thermolyse du pyrophosphate $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, à savoir $(\text{KPO}_3)_n + \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, mais le stade final n'est atteint qu'à une température bien plus élevée (280° C avec le pyrophosphate, 400° C avec l'orthophosphate $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$). Des complications interviennent en cours de route, que l'étude de la pyrolyse du $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, par analyse thermique, laissait prévoir. Trois pertes de poids successives sont manifestées.

CD	160°-190° C
EF	230°-250° C
GH	au-dessus de 290° C

avec deux ralentissements qui se présentent comme des pseudo-paliers : DE (200°-225° C) et FG (250°-280° C).

Précisons que les trois étapes se retrouvent lorsqu'on effectue l'analyse thermique différentielle du sel $K_3H_3(PO_4)_2$ (3 phénomènes endothermiques dont le dernier semble assez complexe). La perte de poids moyenne pour DE est de $0,5 H_2O/K_3H_3(PO_4)_2$, celle pour FG est de $1 H_2O/K_3H_3(PO_4)_2$. Entre D et E, la composition du solide est comprise entre celle de l'orthophosphate $K_3H_3(PO_4)_2$ et du pyrophosphate $K_3HP_2O_7$. Entre F et G, la composition du résidu peut correspondre sensiblement à celle du pyrophosphate $K_3HP_2O_7$.

Nous allons étudier tout d'abord l'étape conduisant au pseudo-palier DE ; comme la perte de poids se ralentit vers $190^\circ C$, c'est cette température que nous choisissons pour une étude isotherme.

TABLEAU VI

 $K_3H_3(PO_4)_2$

$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
4,37	5	3,411	15	2,910	10	2,459	5
4,267	5	3,348	20	2,855	5	2,414	10
4,054	5	3,212	20	2,777	15	2,235	5
3,863	5	3,150	20	2,712	10	2,184	15
3,830	5	3,070	100	2,656	15	2,169	5
3,735	5	3,015	70	2,540	10	2,130	5
3,659	10	2,966	75				

 $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$

$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
4,76	5	3,335	15	2,966	30	2,312	15
4,59	5	3,229	15	2,947	100	2,111	5
3,813	5	3,140	20	2,828	80	1,912	5
3,644	10	3,107	85	2,769	10	1,795	5
3,572	10	3,065	10	2,427	5	1,714	5
3,398	5	3,035	10	2,414	15	1,632	5

 $K_3HP_2O_7$

$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
6,06	10	3,445	25	2,966	15	2,530	40
5,43	10	3,343	30	2,909	60	2,427	15
5,023	15	3,252	60	2,873	15	2,384	30
4,716	15	3,076	100	2,757	30	2,252	30
4,383	15	3,031	65	2,670	50	2,088	30

1. THERMOLYSE ISOTHERME DE L'ORTHOPHOSPHATE $K_3H_3(PO_4)_2$ A $190^\circ C$ (DE). FORMATION DU COMPOSÉ $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$

Après 12 h de traitement à $190^\circ C$, le poids de l'échantillon ne varie pratiquement plus. La différence de poids correspond au départ d'un peu plus d'une demi-molécule d'eau : $0,55 H_2O/K_3H_3(PO_4)_2$.

L'échantillon reste pulvérulent, ce qui exclut l'hypothèse d'un ralentissement de réaction dû à une fusion, même partielle.

Les tests qualitatifs ainsi que l'analyse par chromatographie révèlent la présence d'ions ortho- et pyrophosphate. La neutralisation par la soude prouve que pyro- et orthophosphate sont dans une proportion voisine de 0,5 :

— Échantillon traité pendant 3 h à 190° : rapport pyro/ortho = 0,44.

— Le même échantillon traité pendant 15 h : rapport pyro/ortho = 0,52.

Le produit recueilli possède un diagramme Debye-Scherrer qui lui est propre (tableau VI), bien distinct de ceux des deux sels $K_3H_3(PO_4)_2$ et $K_3HP_2O_7$. Ce produit est un composé défini auquel revient la formule $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$. Les résultats apportés par la spectrographie infrarouge ne sont pas aussi nets que dans le cas du composé $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$. Mais, les bandes de vibration caractéristiques des ions pyrophosphate et orthophosphate s'y retrouvent.

Comme le sel $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$, le composé cristallin $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$ peut renfermer un léger excès d'anions pyrophosphoriques et présenter un défaut correspondant d'anions orthophosphoriques.

En régime isotherme, il se décompose à $210^\circ C$ comme le démontre l'essai du paragraphe suivant.

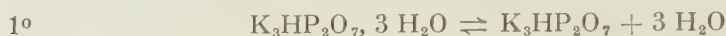
2. THERMOLYSE ISOTHERME DE L'ORTHOPHOSPHATE $K_3H_3(PO_4)_2$ A $210^\circ C$ (FG)

Un échantillon de $K_3H_3(PO_4)_2$ maintenu pendant 30 h à $210^\circ C$ présente une perte en eau correspondant à $0,95 H_2O/K_3H_3(PO_4)_2$, ce qui pourrait correspondre à la formation de pyrophosphate tripotassique. Mais le diagramme Debye-Scherrer, bien que de mauvaise qualité n'est pas celui de ce sel. Environ 10 % en poids de l'échantillon est insoluble et donc constitué de polyphosphate de Kurrol (soit $0,25 n (KPO_3)_n / K_3H_3(PO_4)_2$). L'analyse par chromatographie de la partie soluble confirme la présence d'ions orthophosphate, pyrophosphate et triphosphate essentiellement. L'analyse potentiométrique donne un rapport pyro/ortho = 0,57. Le processus de formation de triphosphate et de pyrophosphate tripotassique est certainement amorcé à cette température. Mais il n'est pas exclu qu'une nouvelle phase se soit formée qui expli-

querait le ralentissement constaté entre F et G sur le thermogramme. Cette phase serait à rapprocher du « composé B » de C. Morin [23] de nature non définie.

IV. Conclusions.

Nous avons isolé et caractérisé les quatre espèces cristallines $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$ et étudié les conditions des deux équilibres univariants suivants :



avec

$$\log p = -2260 \frac{1}{T} + 8,315 \quad \text{et} \quad (\Delta H)_{293}^{313} = -10\,300 \text{ cal/mole}^{-1}.$$



avec

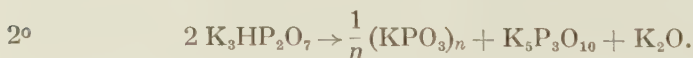
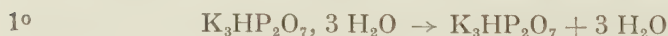
$$\log p = -2850 \frac{1}{T} + 10,198 \quad \text{et} \quad (\Delta H)_{293}^{313} = -12\,700 \text{ cal/mole}^{-1}.$$

Sous pression de vapeur d'eau (tube scellé) l'hydrate $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ fond à 85° C. Au-dessus de 120° C, la phase fondue dépose des cristaux du sel $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La réaction d'hydrolyse des anions pyro en anions ortho



qui s'effectue ici sans variation de poids de l'échantillon peut être rendue totale vers 150° C.

Dans les conditions où la fusion de l'hydrate $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est évitée (montée de température lente, évacuation de la vapeur d'eau dégagée), la thermolyse s'effectue en deux étapes successives nettement séparées et révèle un domaine de stabilité appréciable pour le sel anhydre.



Si les conditions sont telles que la fusion même partielle n'est pas évitée, du sel $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est formé et l'évolution du système est complexe.

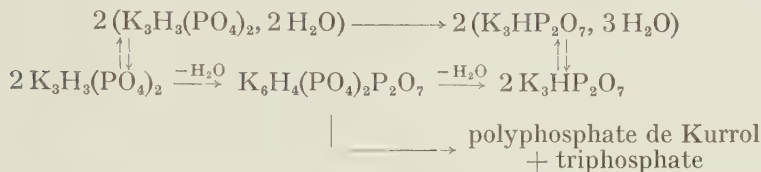
La thermolyse de l'hydrate $\text{K}_3\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ laisse un résidu identique à celui formé par thermolyse du $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Globalement :



La décomposition du sel anhydre s'opère avec deux ralentissements. Les produits formés avant le dernier ralentissement et le processus correspondant ne sont pas entièrement élucidés.

Le premier ralentissement correspond à la formation d'un composé cristallin défini de formule $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$ et qu'une opération isotherme permet d'isoler.

Le schéma suivant résume les réactions mises en évidence et étudiées :



L'ensemble est moins complet que celui du chapitre précédent. En particulier, nous n'avons pas trouvé les conditions expérimentales permettant d'arrêter l'hydrolyse du pyrophosphate à la formation de la nouvelle combinaison réticulaire. D'autre part, la décomposition thermique de cette dernière, qui passe sans doute par une étape supplémentaire non élucidée ne donne pas le pyrophosphate $K_3HP_2O_7$, mais le produit de décomposition de ce dernier. Le composé réticulaire $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$ représente un stade intermédiaire défini entre un ortho- et un pyrophosphate, au même titre que le composé $K_8H_2(PO_4)P_2O_7$ du chapitre précédent.

IV. LES PHOSPHATES KH_2PO_4 ET $K_2H_2P_2O_7$ ET LE COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$

La thermolyse de l'orthophosphate KH_2PO_4 qui laisse un résidu de polyphosphate insoluble de Kurrol $(KPO_3)_n$ est complexe. Des ralentissements plus ou moins prononcés de la vitesse de décomposition ont été interprétés par les différents auteurs comme correspondant à la formation intermédiaire de sels $K_2H_2P_2O_7$ [32], $K_3H_2P_3O_{10}$ [33], ou $K_4H_2P_4O_{13}$ [34] avec ou sans fusion transitoire. Selon Thilo et Grunze [35], toutes ces conclusions risquent fort d'être erronées car une pellicule imperméable de sel de Kurrol peut se former à la surface des cristaux en cours de décomposition, ce qui ralentit ou arrête le phénomène au bout d'un certain temps. La décomposition reprend par élévation de température lorsque la pellicule éclate.

A l'intérieur de cette gangue imperméable, la pression de vapeur d'eau peut devenir suffisamment élevée pour que les anions phosphoriques

condensés subissent une hydrolyse en anions moins condensés. Ainsi, en traitant du phosphate KH_2PO_4 directement à 250°C , Thilo et Grunze ont obtenu une combinaison cristalline de formule $2\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La transformation partielle du sel KH_2PO_4 en combinaison $2\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ lors d'une thermolyse avec montée de température de $150^\circ/\text{h}$, vitesse excessive à notre avis, a été reconnue ensuite par Boullé et Morin [23]. D'après ces auteurs, il s'en forme aussi un peu lors de la thermolyse du pyrophosphate $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ « hydraté ».

La combinaison $2\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui peut être formulée $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ pourrait appartenir à la série $\text{K}_{10-n}\text{H}_n(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ que nous considérons, avec $n = 6$. Elle serait dans ce cas un produit intermédiaire entre l'orthophosphate KH_2PO_4 et le pyrophosphate $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Nous avons donc repris l'étude de la thermolyse de ces deux sels, en examinant tout particulièrement le pyrophosphate. Les données concernant ce dernier nous ont paru peu sûres ou contradictoires. Même son degré d'hydratation ne semble pas bien établi (H_2O , $1/3\text{ H}_2\text{O}$, $1/2\text{ H}_2\text{O}$).

I. Le pyrophosphate $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1. PRÉPARATION

Le produit de départ est le pyrophosphate neutre de potassium obtenu par pyrolyse de l'orthophosphate K_2HPO_4 .

Nous utilisons la méthode indiquée par Schwarzenberg [21] et qui est basée sur l'insolubilité des phosphates de potassium dans l'alcool éthylique. Les différents auteurs qui l'ont utilisée donnent des modes opératoires qui diffèrent dans les détails. Nous opérons comme suit. A une solution concentrée et froide (4° à 5°) de pyrophosphate neutre, nous ajoutons une quantité d'acide acétique légèrement supérieure à la quantité stœchiométrique. L'ensemble est maintenu en état d'agitation pendant qu'on ajoute un volume d'alcool éthylique froid (4° à 5°) au moins dix fois supérieur à celui de la solution initiale. La cristallisation est quasi instantanée.

Dans ces conditions, on obtient le plus souvent un hydrate. Si l'ensemble des opérations se déroule à 20°C , on obtient quelquefois le sel anhydre. Ces résultats ne sont pas systématiques. D'autres facteurs que la température et la concentration de la solution du sel doivent jouer.

Dans tous les cas, la cristallinité de ces produits est mauvaise. C'est pourquoi nous les recristallisons dans l'eau par évaporation lente de la solution. De cette façon, nous obtenons toujours le sel hydraté bien cristallisé.

2. IDENTIFICATION ET ANALYSE

Les dosages du phosphore et du potassium correspondent à la formule $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ pour le sel recristallisé :

% P_2O_5 : 53,8 ; 53,9 (calculé : 53,96),

% K_2O : 35,75 ; 35,8 (calculé : 35,80).

Le tableau VII rassemble la liste des pics de diffraction de son diagramme de poudre.

TABLEAU VII

 $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$

d	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
7,675	40	3,164	50	2,406	5	2,0213	10
6,329	5	3,160	55	2,373	15	2,0162	5
6,095	10	3,137	15	2,349	15	1,9977	5
5,201	5	3,081	100	2,292	10	1,9239	20
4,952	45	3,051	25	2,276	5	1,9156	10
4,520	10	3,023	10	2,259	5	1,9087	10
4,453	5	2,906	90	2,222	5	1,8768	10
4,362	10	2,816	30	2,189	30	1,8267	10
4,129	20	2,723	5	2,182	20	1,8226	10
3,847	15	2,625	5	2,164	10	1,7972	15
3,814	25	2,594	10	2,129	5	1,7774	5
3,523	25	2,565	20	2,095	5	1,7622	5
3,501	25	2,529	30	2,075	10	1,7305	10
3,389	85	2,477	35	2,067	10	1,7214	10
3,345	45	2,436	10	2,063	10	1,7173	10
3,190	20						

Voici des résultats d'analyse d'un sel anhydre obtenu par voie aqueuse à 20° C :

% P_2O_5 : 55,75 ; 55,8 (calculé : 55,86).

% K_2O : 37,00 ; 36,98 (calculé : 37,05).

Le diagramme Debye-Scherrer de ce sel (tableau VIII) est bien distinct de celui de l'hydrate.

Remarque. — Si au cours de la préparation, on supprime temporairement l'agitation et si on diminue la proportion d'alcool ajouté, il se forme d'abord un dépôt huileux qui tarde à cristalliser. Très souvent, le solide isolé est un mélange de $K_2H_2P_2O_7$ et de $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$; ce qu'on vérifie par examen aux rayons X. Si la cristallisation est trop lente (elle peut n'intervenir qu'après un jour d'agitation à 0° C), le solide

obtenu présente des raies de diffraction pouvant appartenir à l'orthophosphate KH_2PO_4 . Cela implique une hydrolyse partielle du pyrophosphate.

Dans ces deux cas, les préparations donnent des mélanges qui contribuent à compliquer l'allure des thermogrammes.

TABLEAU VIII



$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
6,231	20	3,385	10	2,873	25	2,296	15
6,030	20	3,350	30	2,811	10	2,225	10
5,445	20	3,160	40	2,712	23	2,189	10
4,955	15	3,107	100	2,626	10	2,038	15
4,206	30	3,025	60	2,582	10	1,850	10
3,965	50	2,966	10	2,526	10	1,741	10
3,704	10	2,910	40	2,384	10		



$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
7,730	5	3,563	100	3,005	30	2,402	5
6,215	10	3,531	60	2,900	40	2,372	5
6,042	10	3,504	70	2,864	25	2,354	10
4,706	10	3,330	5	2,794	5	2,294	10
4,583	10	3,263	5	2,704	5	2,280	10
4,288	10	3,162	5	2,626	5	2,029	5
4,207	15	3,104	50	2,561	5	1,951	5
3,982	20	3,070	30	2,520	5		

3. SYSTÈME $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ SOLIDE- H_2O VAPEUR

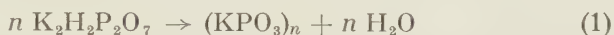
Les différents échantillons sont maintenus sous tension de vapeur d'eau contrôlée, en thermostat à 20° C. On mesure les quantités d'eau fixées, par pesée tous les trois ou quatre jours, durée nécessaire pour que le solide ne change plus de poids. Le sel $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ reste anhydre jusqu'à une pression de vapeur d'eau de 12 mm/Hg environ. Pour des pressions supérieures, l'échantillon augmente de poids progressivement jusqu'à devenir déliquescent. Sur l'isotherme aucun palier de composition définie n'apparaît. Un examen radiocristallographique montre que la déliquescence n'est pas précédée de formation d'hydrate.

Le sel hydraté ne fixe pas d'eau avant que la pression de vapeur d'eau n'ait atteint 13 mm/Hg ; au-dessus, la déliquescence intervient. Mis

sous vide, l'échantillon déliquescent redonne le solide $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ qui ne perd pas d'eau dans ces conditions. A $20^\circ C$, les domaines de stabilité sous tension de vapeur variable sont donc d'étendue comparable pour les deux solides $K_2H_2P_2O_7$ et $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$. Le passage de l'un à l'autre par variation de la tension de vapeur n'a pas été observé.

4. THERMOLYSE DU SEL ANHYDRE

La perte de poids pour un programme de chauffe de $10^\circ C/h$ débute à $200^\circ C$ environ et se poursuit sans discontinuité jusqu'à $250^\circ C$. Elle correspond à la transformation de l'échantillon selon :



L'adoption de vitesses de chauffe plus rapides amène des complications de nature semblable à celles qui seront décrites plus loin pour le sel hydraté.

5. THERMOLYSE SOUS VIDE DU SEL HYDRATÉ

La vitesse de chauffe adoptée est $10^\circ C/h$; le vide utilisé est 1.10^{-3} mm/Hg. La courbe de thermopese obtenue est simple (fig. 9 C, courbe en tirets) ; elle correspond aux deux réactions successives (2) et (1)



L'eau d'hydratation commence de partir à $80^\circ C$. A $110^\circ C$, $K_2H_2P_2O_7$ retient encore 10 % de son eau qu'il ne perd que très progressivement. A $150^\circ C$, l'échantillon a une composition globale correspondant à $K_2H_2P_2O_7$, mais il semble que la réaction (1) ait déjà commencé. Celle-ci a sa vitesse maximum à $180^\circ C$ environ. La thermolyse est complète à $250^\circ C$.

6. THERMOLYSE DU SEL $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ A L'AIR

L'allure des courbes enregistrées (fig. 9 A et B) varie très sensiblement selon les vitesses de chauffe adoptées. Celles correspondant à des vitesses lentes (5° , $20^\circ C/h$) ne paraissent pas à première vue plus significatives que les autres (150° et $300^\circ C/h$).

Voici nos observations :

a) La perte de poids totale correspond au départ d'une molécule d'eau et demie par molécule de sel $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$, ce qui est en accord avec les données analytiques. Le résidu est du polyphosphate de Kurrol $(KPO_3)_n$.

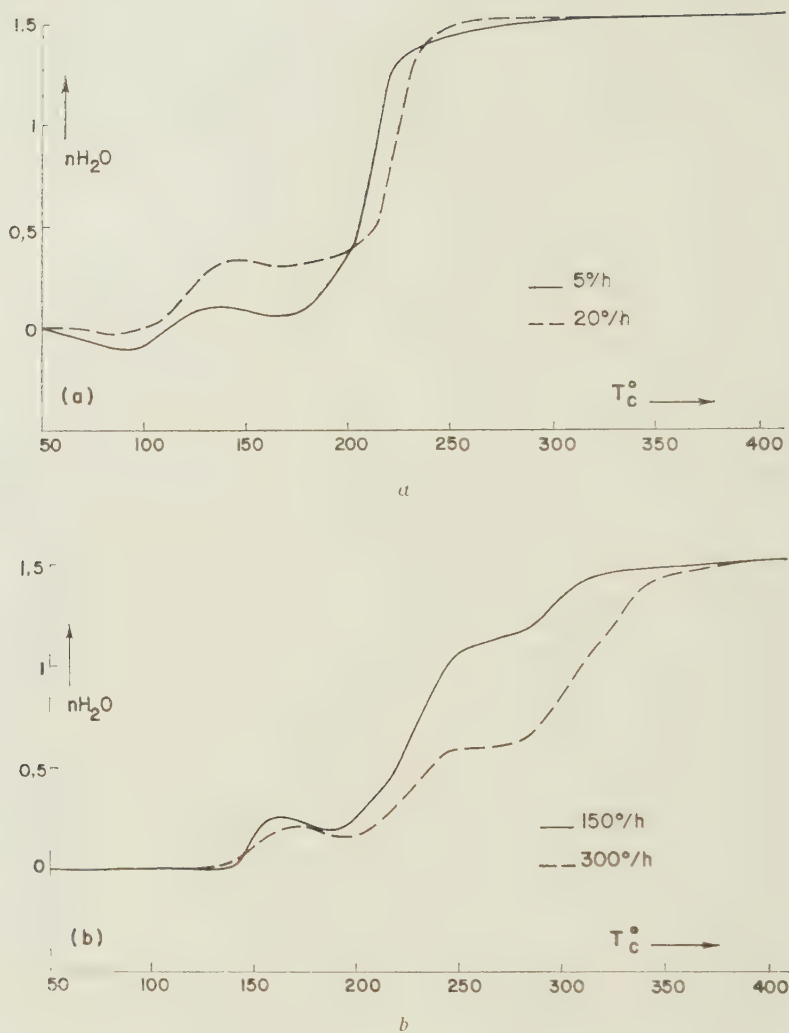


Fig. 9. — Courbes de thermopésée à l'air.

a) Du pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ (5° et 20°/heure).

b) Du pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ (150° et 300°/h).

c) Sous vide : du pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ (tirets) ;
de l'orthophosphate KH_2PO_4 (trait continu).

d) A l'air : de la combinaison $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$;
de l'orthophosphate KH_2PO_4 .

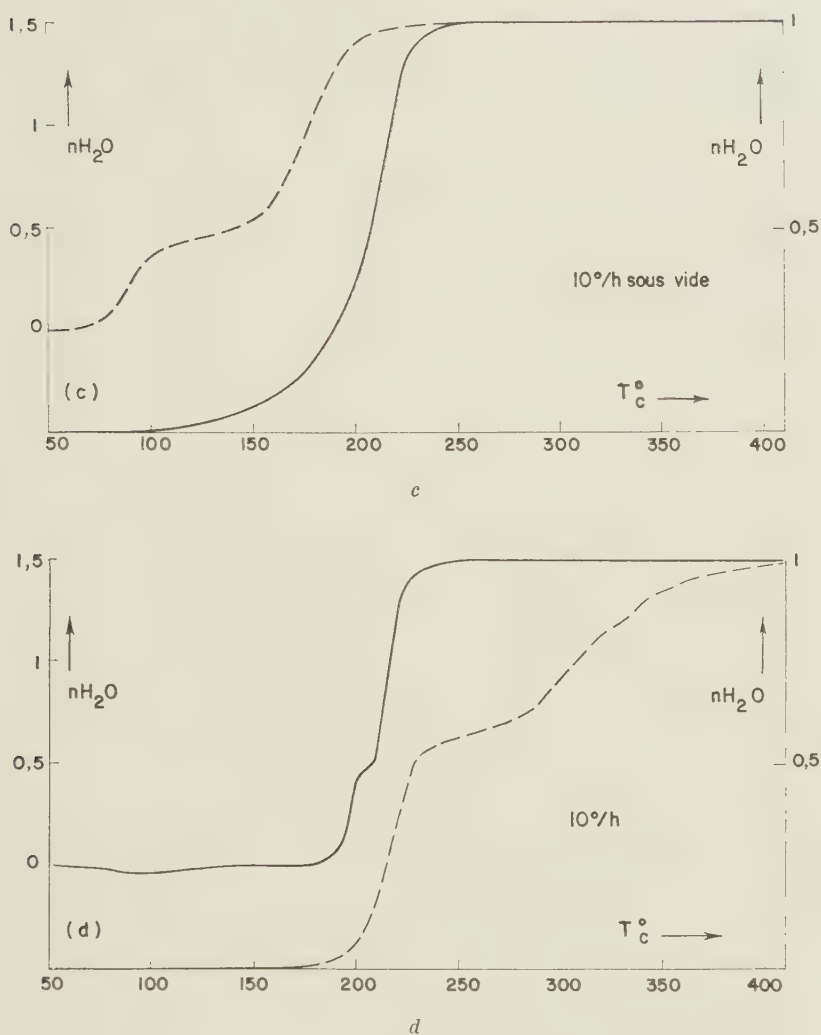


Fig. 9 (suite).

b) Quelle que soit la vitesse de chauffe adoptée l'hydrate présente une grande stabilité. A 110° C, la réaction (2) est à peine amorcée ; dans le meilleur des cas (20° et 40°/h), elle n'intéresse que 60 % de l'échantillon. Le diagramme Debye-Scherrer de l'échantillon prélevé à 150° C présente les pics de diffraction caractéristique des deux solides $K_2H_2P_2O_7$ et $K_2H_2P_2O_7, 1/2 H_2O$, à l'exclusion de tout autre.

c) A partir de 150° C environ, l'échantillon reprend du poids. Dans le cas d'une vitesse de chauffe très faible (5° C/h), nous constatons qu'il a presque repris son poids de départ. L'aspect du diagramme de poudre a peu varié, toutefois deux pics supplémentaires d'intensité faible apparaissent ($\theta = 12,48$ et $12,60$).

d) Les transformations avec perte de poids importante se situent presque entièrement entre 200° et 250° C. Dans tous les cas, les courbes présentent un changement de pente pour une ordonnée d'environ 0,5 H₂O, ce qui manifesterait la fin de la réaction (2).

e) Pour les vitesses de chauffe élevées (150° et 300° C/h), il apparaît un palier correspondant à un ralentissement très net de la réaction entre 250° et 300° C et d'ordonnée variable. Après arrêt et refroidissement, on constate qu'il y a eu fusion partielle du produit. Il est aisé de recueillir la partie la plus compacte de l'échantillon pour en faire l'analyse radio-cristallographique. Celle-ci nous permet de conclure à la présence de K₂H₂P₂O₇ non transformé et de (KPO₃)_n; les pics de faible intensité ($\theta = 12,48$ et $12,60$) sont toujours présents.

Au total, les complications sont telles que, en dépit des indices fournis par l'examen aux rayons X, il nous semble hasardeux de conclure. Un fait paraît mériter une attention particulière : le retard apparent très marqué dans la déshydratation du sel K₂H₂P₂O₇, 1 2 H₂O et l'augmentation de poids de certains échantillons en atmosphère de vapeur d'eau.

7. THERMOLYSE SOUS TENSION DE VAPEUR D'EAU

Un échantillon de K₂H₂P₂O₇ est maintenu sous tension de vapeur d'eau élevée (760 mm/Hg) pendant 3 h à 130° C. L'augmentation de poids correspond à la fixation de 0,1 H₂O/K₂H₂P₂O₇. Dans le diagramme de poudre, on voit apparaître les raies principales de l'orthophosphate KH₂PO₄ à côté de celles du pyrophosphate mis en œuvre.

A 180° C, pendant 3 h, la fixation d'eau est un peu supérieure (0,6 H₂O) ; le diagramme de poudre indique nettement la présence simultanée de KH₂PO₄ et K₂H₂P₂O₇.

Si on poursuit l'expérience pendant 10 h, on constate que la réaction :



est totale.

Ces expériences démontrent que des anions phosphoriques condensés peuvent être hydrolysés par la vapeur d'eau à une température relativement élevée, avec production d'anions moins condensés. Il suffit pour cela que la tension de vapeur d'eau soit suffisamment forte. Sous des tensions plus faibles que celles où la réaction (3) est totale, une hydrolyse partielle est possible avec production éventuelle d'une phase cristalline

de composition intermédiaire. Il est plausible d'admettre qu'une hydrolyse partielle se produit lors de la thermolyse à l'air de $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ et que les raies Debye-Scherrer ($\theta = 12,48$ et $12,60$) appartiennent à une telle phase.

II. Traitement de l'hydrate $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ en tube scellé. Préparation du composé $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$.

L'eau d'hydratation du sel $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$ représente la quantité juste nécessaire à l'hydrolyse de 50 % des ions pyrophosphates. Nous avons recherché les conditions où cette réaction est possible. 2 g de cet hydrate sont chauffés dans des tubes scellés (3 cm³) pendant 48 h à des températures échelonnées entre 100° et 235° C. Après trempe ces échantillons sont pesés et analysés.

a) Le dosage par la soude nous renseigne sur l'évolution du rapport pyro/ortho avec une assez bonne précision. Le sel insoluble de Kurrol est facilement déterminé par pesée après dissolution des phosphates solubles. Les résultats analytiques correspondent à la réaction (4) :



À 100° et au-dessus, cette réaction est totale. Le rapport pyro/ortho est constamment peu différent de 0,5 ; il évolue en faveur du pyrophosphate quand apparaissent les premières traces de polyphosphates de Kurrol.

b) L'étude radiocristallographique révèle que les diagrammes de poudre présentent les raies caractéristiques des sels KH_2PO_4 , $K_2H_2P_2O_7$ et d'un troisième composé, avec des intensités qui varient selon le traitement subi par l'échantillon :

— Échantillon maintenu à 100° C.

Seuls apparaissent les pics caractéristiques des deux sels KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$.

— Échantillon maintenu à 180° C.

KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$ ont presque complètement disparu au profit d'une nouvelle phase.

— Échantillon maintenu à 230° C.

À côté du nouveau composé, apparaissent les pics de diffraction du sel de Kurrol.

Les caractéristiques Debye-Scherrer de la nouvelle phase sont rassemblées dans le tableau VIII. Les pics de diffraction les plus intenses correspondent aux angles de Bragg $\theta = 12,48$ et $12,60$. Ce sont précisément

les pics non attribués des produits de thermolyse à l'air du sel $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$.

D'après son mode de formation, les résultats d'analyse et les propriétés signalées plus loin, il convient d'attribuer au nouveau composé, la formule $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$.

III. Propriétés du composé $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$.

1. DÉCOMPOSITION SPONTANÉE

Certains échantillons de sel $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$, abandonnés à l'air, à la température du laboratoire se décomposent suivant :



On peut suivre cette réaction au moyen des rayons X. La plaquette porte-échantillon étant placée sur le goniomètre d'un diffractomètre, il suffit de bloquer son mouvement pour un angle $\theta = 11,95$ (raie principale du KH_2PO_4), l'enregistreur décrit une courbe croissante en fonction du temps. Il se forme donc de l'orthophosphate KH_2PO_4 en proportion croissante avec le temps. La vitesse du processus est variable d'un échantillon à l'autre. Il n'est pas possible d'en dégager une loi de décomposition. Mais les vérifications effectuées sur des échantillons préparés en tubes scellés à différentes températures mettent en évidence l'influence d'impuretés.

— Préparations à 150°-160° C.

L'échantillon contient au départ, en plus de la combinaison, une certaine proportion de sels simples KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$.

La combinaison a disparu du mélange en quelques heures.

— Préparations entre 160° et 210° C.

Des traces de sel KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$ sont le plus souvent décelées dans la combinaison. La réaction (5) se produit, mais elle est plus lente que dans le cas précédent.

— Préparation à 220° C.

L'échantillon renferme une certaine proportion de $(KPO_3)_n$. Les sels $K_2H_2P_2O_7$ et KH_2PO_4 ne sont pas décelables aux rayons X. Le diagramme Debye-Scherrer demeure inchangé après plusieurs jours. Le composé $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ ne se maintient donc à 20° C que s'il est exempt d'orthophosphate KH_2PO_4 et de pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7$.

2. STABILITÉ THERMIQUE A L'AIR

La courbe obtenue en thermogravimétrie (10°/h à l'air) n'indique pas de changement de poids avant 180° C environ (fig. 9d-trait plein).

Entre 180° et 200° C, l'échantillon perd la quantité d'eau correspondant à la réaction :



On vérifie par analyse radiocristallographique après trempe que la seule phase existant entre 200° C et 210° C est bien le sel $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ anhydre. On remarquera que la température d'obtention de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est très proche de celle où ce dernier se décompose avec perte d'eau. Entre 210° et 240° C, la transformation en sel insoluble de Kurrol se fait sans discontinuité, assez rapidement.

3. TRAITEMENT EN TUBE SCELLÉ

On a examiné le comportement du même composé en tube scellé au moyen d'un microscope à platine chauffante. La vitesse de chauffe adoptée est de 250° C/h. La fusion débute vers 245° C. Ce changement d'état est réversible avec un retard à la cristallisation de 5° à 10° C environ. Il se forme une quantité variable de polyphosphate insoluble. La formation d'une proportion importante de ce dernier est empêchée par la tension de vapeur élevée dans l'enceinte.

Les résultats de tous ces essais montrent qu'il est difficile d'obtenir l'espèce réticulaire $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ totalement exempte, soit des sels KH_2PO_4 et $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ au-dessous de 200°, soit de sel de Kurrol (KPO_3)_n au-dessus de cette température.

4. RETOUR A LA THERMOLYSE DE $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1/2 H_2O . ÉTUDE PAR ANALYSE THERMIQUE

L'ensemble des résultats précédents devrait nous permettre d'expliquer les différentes étapes qui apparaissent au cours de l'évolution de ce sel aussi bien en analyse thermique qu'en analyse thermogravimétrique. Les deux courbes de la figure 10 correspondent à des expériences d'analyse thermique, effectuées avec une montée de température de 300° C/h en tube scellé (tirets) et à l'air (trait plein).

a) Essai en tube scellé.

— Pic exothermique entre 110° et 160° C (B').

Il correspond à la formation du sel $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (voir traitement de l'hydrate $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1/2 H_2O en tube scellé).

— Pic endothermique D' (260°-280° C).

Il correspond à la fusion de la combinaison $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Au refroidissement, on obtient un pic exothermique, légèrement décalé vers les

basses températures, dû à la recristallisation. Nous savons que l'échantillon recueilli est alors essentiellement formé de la combinaison $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ avec environ 5 % en poids de $(KPO_3)_n$ comme impureté.

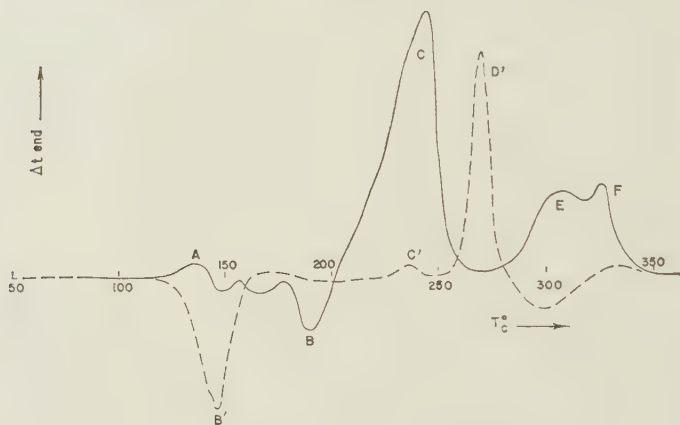


Fig. 10. — Analyse thermique différentielle du pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$: en atmosphère confinée (tirets) ; à l'air (trait continu).

b) Essai à l'air.

La courbe d'analyse thermique est à comparer au thermogramme enregistré avec la même vitesse de chauffe ($300^\circ/h$).

La perte d'eau n'intervient pas avant $140^\circ C$, elle est limitée par des réactions d'hydrolyse qui occasionnent même une augmentation en poids de l'échantillon et qui compliquent le milieu (ensemble des pics A et B).

Entre 220° et $260^\circ C$, la dégradation des ortho- et pyrophosphates en polyphosphates condensés est rapidement interrompue par leur fusion (palier du thermogramme-pic endothermique C). Recueilli après trempe, l'échantillon présente alors les caractéristiques X d'un mélange de la combinaison $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ et du sel de Kurrol, la proportion de ce dernier pouvant dépasser 50 %.

Entre 300° et $350^\circ C$, l'eau de constitution restante est évacuée progressivement tandis que les ions phosphates s'organisent en longues chaînes. L'analyse thermique confirme que le phénomène est complexe.

En conclusion, par traitement thermique, le sel $K_2H_2P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ subit une hydrolyse partielle avec formation d'anions orthophosphoriques. En atmosphère confinée, le mélange solide formé donne du sel $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$. Lors d'une chauffe rapide, ce dernier et les phosphates simples encore présents, fondent, ce qui retarde la formation du sel de

Kurrol. En atmosphère non confinée et lors d'une chauffe modérée, il n'y a pas fusion et le sel de Kurrol est formé à une température beaucoup plus basse.

IV. Remarques sur la thermolyse de KH_2PO_4 .

Cette thermolyse constitue une méthode de préparation de polyphosphates insolubles. Elle a fait l'objet de nombreuses études qui font toutes état de stades intermédiaires mal définis. Nous avons effectué 3 types d'expériences.

a) *Thermolyse sous vide* (fig. 9 C, trait plein), régime de chauffe $2,5^\circ \text{C/h}$. La perte de poids se fait sans arrêt ou ralentissement. Elle commence à 110°C ; la vitesse de décomposition est maximale autour de 210°C ; elle est terminée à 270°C . L'échantillon a conservé l'aspect d'une poudre très légèrement grisâtre dont le diagramme obtenu aux rayons X est celui du sel de Kurrol.

Dans ces conditions, aucun stade intermédiaire n'est manifesté.

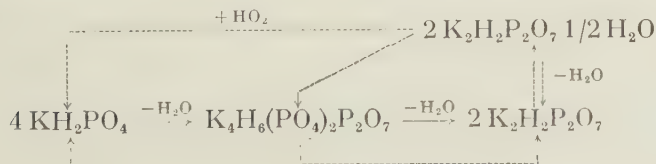
b) *Thermolyse à l'air* (fig. 9 d, tirets). Quel que soit le régime de chauffe adopté (vitesse entre 20° et $2,5^\circ \text{C/h}$), le thermogramme manifeste toujours un ralentissement entre 230° et 280°C . La perte d'eau de constitution se situe alors entre 0,6 et 0,7 H_2O par KH_2PO_4 initial et sur le diagramme de poudre de l'échantillon, on ne repère que des raies toutes attribuables au sel de Kurrol. Mais l'analyse potentiométrique et chromatographique de la fraction soluble indique une forte proportion d'ions orthophosphate et des traces d'ions pyrophosphate et triphosphate.

Dans ces conditions, l'échantillon n'est plus pulvérulent.

c) Si du sel KH_2PO_4 est porté brutalement à 230°C et maintenu à cette température, il se forme une proportion importante de la combinaison $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ et du sel de Kurrol, ce qui confirme les résultats de Thilo [35] dans les mêmes conditions. Cette opération ne saurait constituer une méthode de préparation de l'espèce $\text{K}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

V. Conclusions.

L'ensemble des réactions décelées et étudiées est résumé par le schéma :



Le pyrophosphate dipotassique existe sous forme cristalline anhydre et sous forme « hemihydratée » $K_2H_2P_2O_7$, $1/2 H_2O$. Les domaines de stabilité en atmosphère de vapeur d'eau de ces deux solides sont d'étendue comparable. Le sel anhydre passe en déliquescence sans donner d'hydrate. A 20° sous vide, l'hydrate ne perd pas d'eau. Le passage de l'hydrate au sel anhydre $K_2H_2P_2O_7$, n'est possible, sans hydrolyse des anions pyrophosphoriques, que sous vide et à chaud. Mais cette hydrolyse semble particulièrement facile. Elle donne suivant les conditions l'orthophosphate KH_2PO_4 ou la combinaison réticulaire $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$.

Cette combinaison se décompose spontanément à $20^\circ C$ en orthophosphate KH_2PO_4 et pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7$, si elle renferme ces sels comme impuretés. Elle est thermiquement stable à l'air jusqu'à $200^\circ C$.

Les comportements thermiques de la combinaison et celui des sels KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$ sont simples sous vide et pour une vitesse de chauffe modérée. Avec une montée de température trop rapide, les thermogrammes sont compliqués par des phénomènes d'hydrolyse et de fusion qui donnent des mélanges. Il se trouve que les trois sels sont décomposés, avec formation de sel de Kurrol, dans un intervalle de température très étroit. Voilà sans doute pourquoi les stades intermédiaires apparents des thermogrammes de ces produits ont fait l'objet de controverses.

V. LES PHOSPHATES $KH_5(PO_4)_2$, $KH_3P_2O_7$ ET LE COMPOSÉ INTERMÉDIAIRE $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$

L'hypothèse qui découle des résultats des trois chapitres précédents peut se schématiser par :



Des trois composés de ce schéma seul le premier est bien connu [42]. Une pyrolyse ménagée de ce sel conduit à une nouvelle phase solide qui a été prise pour le pyrophosphate monopotassique [37]. Nous avons repris cette étude dans le but de rechercher le composé $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ encore inconnu.

I. Thermolyse de l'orthophosphate $KH_5(PO_4)_2$ à température modérée.

Ce sel est préparé avec toutes les précautions indiquées par Norbert [37]. Sous vide, sa thermolyse débute vers $100^\circ C$, donc bien avant la fusion et la tension de vapeur atteint quelques millimètres de mercure à $104^\circ C$. Si, dans ces conditions, la température est maintenue constante, le thermogramme indique une perte de poids très lente ; après un mois,

le phénomène n'est pas terminé. Un ralentissement de la perte de poids intervient cependant après que le produit ait perdu une molécule d'eau environ par $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$. D'après cette perte d'eau, l'échantillon recueilli, qui a un aspect pâteux, pourrait être du pyrophosphate monopotassique. Il renferme en effet, une très forte proportion d'anions pyrophosphoriques. Il ne donne pas de diagramme de rayons X.

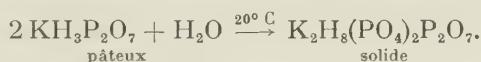
Abandonné à l'air, le produit pâteux cristallise après quinze à vingt jours. Le diagramme de poudre enregistré alors correspond à celui que nous attribuons plus loin à la combinaison $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ces résultats donnent à penser :

— Que la thermolyse sous vide de l'orthophosphate hémipotassique solide donne du pyrophosphate monopotassique selon :



Le produit obtenu se présente sous la forme d'une pâte.

— Qu'au contact de l'humidité atmosphérique, cette pâte fixe de l'eau et qu'il se produit une hydrolyse partielle des ions pyrophosphoriques qui permet la cristallisation de la combinaison intermédiaire suivant :



Une autre série d'essais fournit des indices dans le même sens.

En évaporant sous vide une solution aqueuse qui renferme une mole d'acide pyrophosphorique par mole de potasse, on obtient assez vite une masse pâteuse qui cristallise à la longue. Lorsque, après plusieurs mois, la masse est devenue assez dure pour être pulvérisée, on constate que son diagramme Debye-Scherrer est en tous points semblable à celui du composé $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Il est donc net qu'une partie des ions pyrophosphoriques a été hydrolysée. La cristallisation n'intervient qu'une fois que cette hydrolyse est suffisamment avancée pour permettre la formation de la combinaison mixte. Il en résulte aussi que pour la préparation du pyrophosphate monopotassique, il est indispensable de se mettre dans les conditions où l'hydrolyse ne peut pas jouer.

II. Le pyrophosphate $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, H_2O .

1. PRÉPARATION

Nous avons utilisé de préférence les précipitations par solvant organique à basse température. Le mode opératoire suivant donne satisfaction :

A une solution concentrée de $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, nous ajoutons une solution de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans du dioxane. Le volume de dioxane est environ dix fois

supérieur au volume de la solution du sel. Les quantités de sel et d'acide sont dans un rapport de un pour deux environ, c'est-à-dire avec un fort excès d'acide pyrophosphorique. Les solutions étant mélangées, l'ensemble est maintenu quelques heures à 5° C. L'huile qui a décanté cristallise généralement assez vite ; il suffit d'agiter violemment pour rendre totale la réaction. Le précipité est ensuite recueilli sur verre fritté et séché modérément sous vide de façon à n'éliminer que le solvant.

Remarque. – Si le mode opératoire n'est pas scrupuleusement respecté, d'autres pyrophosphates cristallisent. L'existence de deux d'entre eux $K_2H_5(P_2O_7)_2$ et $K_4H_8(P_2O_7)_3$, qui sont à l'étude, est certaine.

2. CARACTÉRISATION

L'analyse du produit ainsi obtenu fait conclure à la formule $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$ et non pas à celle du sel anhydre :

P_2O_5 % : 60,44 ; 60,26 (calculé pour $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$: 60,65).

K_2O % : 20,05 ; 20,09 (calculé pour $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$: 20,12).

L'analyse potentiométrique correspond bien à la neutralisation des trois H^+ du sel $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$. Le diagramme Debye-Scherrer est caractéristique et différent de ceux des autres pyrophosphates acides et de celui de la combinaison $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ (tableau XI).

3. STABILITÉ THERMIQUE DE L'HYDRATE $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$

Ce sel se conserve à l'air sans précaution particulière. Il n'est pas ou très peu hygroscopique.

a) En atmosphère sèche (sous P_2O_5), il perd très lentement son eau d'hydratation. Après dix jours, l'échantillon dont la composition globale est $KH_3P_2O_7 \cdot 1/2 H_2O$ a un aspect pâteux. Il n'est pas possible de pousser cette déshydratation jusqu'à l'obtention du sel anhydre $KH_3P_2O_7$.

b) Mis en tube scellé, il fond à partir de 70° C (observation au microscope à platine chauffante). Maintenu ainsi pendant 1 4 d'heure à 120° C, puis conservé à la température ambiante, il recrystallise après un ou deux jours. Le diagramme de poudre du produit recueilli est celui de la combinaison intermédiaire $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$.

c) Maintenu en tube scellé à 120° C pendant 4 jours, puis ramené à la température ambiante, il cristallise immédiatement. Le diagramme Debye-Scherrer est alors celui de l'orthophosphate hémipotassique $KH_5(PO_4)_2$.

Nous voyons que, selon le traitement thermique imposé au pyrophosphate $KH_3P_2O_7 \cdot H_2O$, celui-ci subit une hydrolyse qui peut être partielle ou totale donnant respectivement $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ ou $KH_5(PO_4)_2$.

Remarquons que les deux solides $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bien différenciés par leurs caractéristiques structurales, possèdent une composition centésimale identique. Notons aussi qu'il n'a pas été possible d'obtenir le sel $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ anhydre à l'état solide. Il est vraisemblable que l'eau « d'hydratation » contribue à la stabilité de la structure cristalline de l'hydrate $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III. Étude infrarouge des sels $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La figure 11 schématise l'allure générale des spectres.

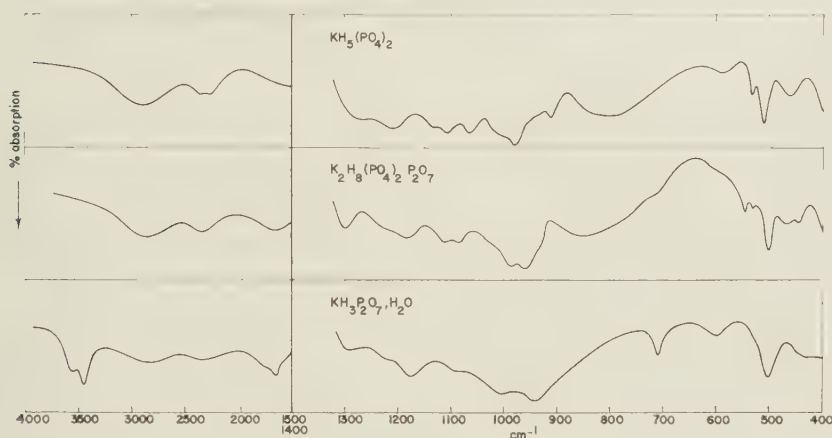


Fig. 11. — Spectres infrarouges de l'orthophosphate $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$, du pyrophosphate $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du composé intermédiaire $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1. $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ (tableau IX)

Le spectre est comparable en complexité aux spectres connus de l'acide phosphorique [38] [39]. On retrouve les ensembles de bandes correspondant aux vibrations de l'ion PO_4^{3-} . On sait que dans l'acide orthophosphorique, la symétrie est abaissée à C_{3v} ou même C_3 . Les groupements « H_3PO_4 » et « H_2PO_4 » vibrent vraisemblablement avec des fréquences très voisines, ce qui peut introduire des phénomènes de couplage inter-moléculaires. Ce sont là autant d'explications possibles à la multiplicité des bandes. Il n'est guère possible de préciser davantage.

Dans la région des vibrations dues aux liaisons H, on retrouve les bandes A, B, C du sel KH_2PO_4 , en position semblable. Seule, la bande C dont l'attribution est d'ailleurs discutée par les différents auteurs, se trouve à une fréquence sensiblement plus basse ($1\,500\text{ cm}^{-1}$) que pour le spectre KH_2PO_4 .

TABLEAU IX

Fréquence des bandes (cm^{-1})	Attribution
3 100 — 2 700	bande A } » B } ν OH lié » C } par ponts H
2 400 — 2 250	
1 600 — 1 400	
1 255 }	δ (OH) déformation
1 205 }	
1 140 }	de P (OH) dans le plan
1 105 }	
1 070 }	ν_3 (cf. mode de valence F_2 de PO_4^{3-})
995 }	
975 }	
905 }	
850 — 750	ν_1 P(OH) ₃ vibration de valence symétrique (cf. mode A, de PO_4^{3-})
580 }	ν_4 vibration de déformation (cf. mode F_2 et E de PO_4^{3-})
535 }	
510 }	
460 }	

2. $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, H_2O (tableau X)

Le spectre de $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, H_2O n'est pas suffisamment net pour que la position des maximums d'absorption puisse être donnée avec précision figure 11. Il est cependant conforme à la formule donnée au composé. L'eau d'hydratation se manifeste par un ensemble de deux pics dans la région $3\,500\text{ cm}^{-1}$. La fréquence de ces vibrations, particulièrement élevée, semble indiquer des molécules faiblement liées. Là encore, les bandes dues aux liaisons hydrogène apparaissent comme dans la plupart de nos sels acides. Comme pour le composé précédent, la bande C voit son maximum légèrement déplacé vers les plus basses fréquences. Nous avons indiqué sur le tableau X la position des différents maximums du spectre. L'attribution tient compte des travaux récents de Simon et Richter [28] et de Steger [29].

3. $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

Le spectre infrarouge de ce composé, s'il n'est pas rigoureusement semblable à la somme des deux précédents, présente les bandes caractéristiques correspondant aux vibrations des groupements PO_4 et P_2O_7 , et notamment la fréquence ν POP symétrique à 710 cm^{-1} .

TABLEAU X

Fréquences en cm^{-1}	Attribution
3 550	ν OH (H_2O)
3 470	
2 650 — 2 858	ν OH
2 200 — 2 400	
1 450 — 1 750	
1 300 ep	δ POH
1 200 ep	
1 175	ν_{as} PO_3
1 090 ep	
1 000	
935	ν POH + ν_{as} POP
712	ν_s POP
610	
505	

IV. Préparation et propriétés du composé $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1. PRÉPARATION

Compte tenu des résultats obtenus dans le cas du pyrophosphate monopotassique, il paraissait possible d'obtenir la combinaison par évaporation d'une solution de composition adéquate. C'est ce que nous avons vérifié.

Les différents essais ont été réalisés avec toujours un léger excès de H_3PO_4 par rapport au mélange $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$. Avant de cristalliser, la solution prend une consistance sirupeuse. La cristallisation est lente. Les cristaux sont recueillis sur verre fritté et lavés plusieurs fois à l'éther afin d'éliminer l'excès d'acide orthophosphorique. Après plusieurs lavages et broyages successifs, on obtient une poudre blanche, fine, relativement stable à l'air.

2. CARACTÉRISATION

L'analyse chimique montre qu'aucune confusion n'est possible avec le pyrophosphate monopotassique ou orthophosphate hémipotassique :

	$2 \text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ M = 468,2	$\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ M = 450,12	$2 \text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_7$ M = 432,16
Calculés	$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{P}_2\text{O}_5 \\ \% \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$	60,66	63,4
		20,12	20,93
Trouvés	$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{P}_2\text{O}_5 \\ \% \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$	62,13 et 62,9	
		20,94 et 20,93	

Le dosage par la soude nous donne une courbe de neutralisation correspondant à celle d'un mélange ($K_2H_2P_2O_7 + 2 H_3PO_4$ ou $H_4P_2O_7 + 2 KH_2PO_4$). Le rapport $n P_2O_7/n PO_4$ est très peu différent de 0,5.

La consommation totale de soude équivaut à 8 H^+ . Le diagramme Debye-Scherrer (tableau XI) est celui d'un composé entièrement différent des produits de départ. L'ensemble des résultats nous permet de conclure à l'existence de la combinaison attendue : $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$.

TABLEAU XI

 $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$

$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
7,45	5	4,084	20	3,084	10	2,597	5
6,06	5	3,880	5	3,066	5	2,575	10
5,917	10	3,801	100	2,985	40	2,220	5
5,006	10	3,674	25	2,891	10	2,179	5
4,880	30	3,484	100	2,851	5	2,0878	5
4,676	15	3,385	60	2,786	5	2,0473	5
4,548	10	3,264	20	2,766	5	1,9795	5
4,349	15	3,184	10	2,637	10	1,9394	5

 $KH_3P_2O_7, H_2O$

$d(\text{\AA})$	I_r	d	I_r	d	I_r	d	I_r
8,75	5	3,726	5	2,811	30	2,134	10
7,07	10	3,630	35	2,733	5	2,076	10
6,40	5	3,558	25	2,665	15	2,055	15
5,69	15	3,506	50	2,587	40	1,923	5
5,211	75	3,437	10	2,499	20	1,908	5
4,923	10	3,214	100	2,382	10	1,877	5
4,471	10	3,013	20	2,315	20	1,843	5
4,267	5	2,962	15	2,270	10	1,812	5
4,110	40	2,906	5	2,204	5	1,654	5
3,842	10	2,860	5				

3. THERMOLYSE DES SELS $KH_5(PO_4)_2$, $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$, $KH_3P_2O_7$ AU-DESSUS DE LEURS POINTS DE FUSION

Les trois sels $KH_5(PO_4)_2$, $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ et $KH_3P_2O_7, H_2O$ qui fondent respectivement au-dessus de 130° C, 105° C et 70° C, ont un comportement semblable par élévation de température.

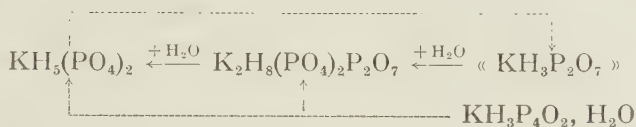
La courbe de thermopésée n'a plus grande signification ; à l'air, la perte de poids intervient à partir de 130° C. Elle se poursuit sans discontinuité

jusqu'à 400°, température à laquelle nous avons interrompu l'expérience. Elle est toujours un peu supérieure à celle qui correspondrait au départ de toute l'eau de constitution. Il est probable qu'il se forme au sein de la masse pâteuse, en même temps que des acides polyphosphoriques de l'anhydride phosphorique P_2O_5 volatile.

Le problème est très voisin de celui posé par la déshydratation du H_3PO_4 étudiée par de nombreux auteurs [40] [41].

V. Conclusions.

L'ensemble des résultats obtenus peut être résumé par le schéma suivant :



Nous avons isolé et caractérisé les nouveaux solides $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$.

La filiation entre ortho- et pyrophosphate par l'intermédiaire d'une combinaison définie est bien établie. Le sel $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ peut servir de matière première pour l'obtention du solide $\text{K}_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ par déshydratation contrôlée. Une déshydratation plus poussée fournit une masse pâteuse qui a la composition d'un pyrophosphate monopotassique anhydre $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$; ce dernier n'a pas été obtenu solide. Par hydrolyse contrôlée, l'hydrate cristallin $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ peut redonner soit la combinaison, soit le sel orthophosphorique.

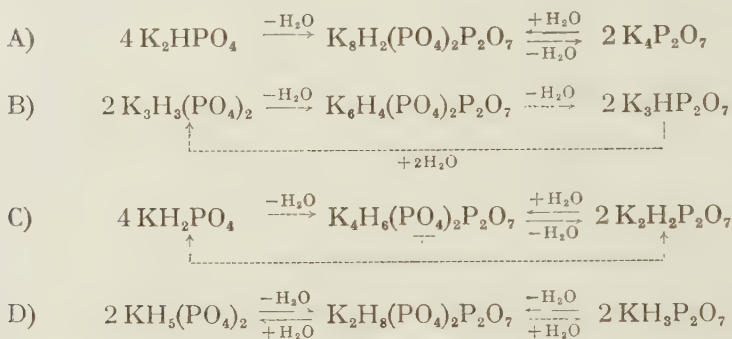
L'ensemble des propriétés de ces composés est dominé par la forte proportion de cations hydrogène et donc de liaisons hydrogène. Il en résulte entre autre des points de fusion assez bas, une facilité d'hydrolyse pour les anions pyrophosphoriques presque aussi grande que celle de l'acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ lui-même(*).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les 4 phosphates de potassium, de formule $\text{K}_{10-n}\text{H}_n(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, avec $n = 2, 4, 6$ et 8 ont été préparés et caractérisés par leurs diagrammes Debye-Scherrer. Spectrographie infrarouge, analyse chimique potenti-

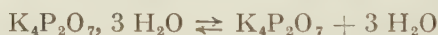
(*) Quelques résultats ont fait l'objet de publication partielle: P. SILBER et G. BRUN, *Comptes Rendus*, t. 256, 1963, p. 4223 et t. 261, 1965, p. 5512.

métrique et chromatographique révèlent qu'ils renferment des anions mono- et diphosphoriques dans le rapport $\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_7$ égal à 2. Il s'agit d'espèces réticulaires définies formées soit par condensation partielle d'un orthophosphate, soit par hydrolyse partielle d'un pyrophosphate, comme le montre l'ensemble des réactions que nous avons étudiées et qui se schématisent comme suit :



L'existence des orthophosphates et des pyrophosphates simples des schémas A, B, C, D, leur stabilité thermique, leur degré d'hydratation courant ont été vérifiés, précisés ou établis suivant le cas. Voici les résultats nouveaux concernant ces sels.

a) Les monohydrates des sels K_2HPO_4 et $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, signalés par la bibliographie n'ont pas été trouvés. Le passage entre l'hydrate habituel $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ et l'orthophosphate anhydre est réversible, mais les phénomènes sont très lents. Avec le pyrophosphate, l'étude de l'équilibre :



donne :

$$\log p = -2233 \frac{1}{T} + 8,285$$

avec

$$(\Delta H)_{293}^{318} = -10200 \text{ cal/mole}^{-1}.$$

b) Les quatre solides des deux équilibres ci-dessous ont été isolés et les conditions de ces équilibres ont été déterminées :



donne

$$\log p = -2260 \frac{1}{T} + 8,315$$

avec

$$(\Delta H)_{293}^{313} = -10300 \text{ cal/mole}^{-1}.$$



donne

$$\log p = -2850 \frac{1}{T} + 10,198$$

avec

$$(\Delta H)_{293}^{313} = -12\,800 \text{ cal/mole}^{-1}.$$

c) Le pyrophosphate dipotassique existe sous forme cristalline anhydre $K_2H_2P_2O_7$ et sous forme « hémihydratée » $K_2H_2P_2O_7, 1/2 H_2O$. Les domaines de stabilité, en atmosphère de vapeur d'eau, de ces deux solides sont d'étendue comparable. Le sel anhydre ne donne pas l'hydrate dans ce milieu. La déshydratation de l'hydrate est possible sans hydrolyse des anions pyrophosphoriques sous vide et à chaud. Les hydrates $K_2H_2P_2O_7, 1/3 H_2O$ et $K_2H_2P_2O_7, H_2O$ signalés jusqu'ici ne sont pas des composés définis.

d) Le pyrophosphate monopotassique a été isolé sous forme d'un monohydrate cristallin $KH_2P_2O_7, H_2O$. La déshydratation de ce dernier ne donne pas le solide anhydre mais une masse pâteuse.

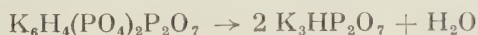
Les conditions de formation des espèces réticulaires mixtes pyrophosphate-orthophosphate intervenant dans les schémas A, B, C et D, leurs domaines de stabilité et leur évolution thermique ont été étudiés systématiquement. Voici les résultats obtenus.

A) Le composé $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ peut être isolé pur par thermolyse à l'air du sel K_2HPO_4 vers $270^\circ C$. Il perd toutefois un peu d'eau entre 280° et $340^\circ C$. Cette perte, qui n'affecte apparemment qu'une fraction des anions, n'amène pas la destruction du réseau cristallin. Le composé considéré semble donc susceptible de non-stœchiométrie :

$$K_8[(2 - 2\varepsilon)PO_4H, (1 + \varepsilon)P_2O_7] \quad \text{avec} \quad 0 < \varepsilon < 0,1.$$

Il peut être préparé aussi par voie aqueuse et par hydrolyse du diphosphate $K_4P_2O_7$ par la vapeur d'eau.

B) Le composé $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$ se forme lors de la thermolyse d'un monophosphate, de formule $K_3H_3(PO_4)_2$. Stable à l'air jusque vers $225^\circ C$, il laisse comme résidu, au-dessus de $400^\circ C$, un mélange de triphosphate $K_5P_3O_{10}$ et de polyphosphate de Kurrol. On sait que le pyrophosphate $K_3HP_2O_7$ laisse un résidu identique. Dans notre cas, la réaction



n'est pas terminée aux températures où le pyrophosphate commence à perdre de l'eau à son tour.

En tube scellé, l'hydrolyse du pyrophosphate $K_3HP_2O_7$, $3 H_2O$ fournit le monophosphate $K_3H_3(PO_4)_2$, $2 H_2O$. La formation intermédiaire du composé mixte correspondant n'a pas été mise en évidence de la sorte.

C) *L'existence d'un composé de formule $2 KH_2PO_4$, $K_2H_2P_2O_7$ ou $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ avait déjà été signalée.* Il peut se former par réaction partielle, ou parasite, lors de la pyrolyse des sels KH_2PO_4 ou $K_2H_2P_2O_7$. Nous le préparons avec un degré de pureté satisfaisant par hydrolyse, en tube scellé entre 150° et $190^\circ C$, du pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7$. Le sel préparé ainsi se décompose spontanément à l'air à $20^\circ C$ en orthophosphate KH_2PO_4 et pyrophosphate $K_2H_2P_2O_7$ solides. Cette décomposition est d'autant plus rapide que le composé renferme un taux plus élevé de sels simples KH_2PO_4 et $K_2H_2P_2O_7$.

D) *Les sels $KH_3(PO_4)_2$ et $KH_3P_2O_7$, H_2O peuvent servir de matière première pour l'obtention du composé $K_2H_5(PO_4)_2P_2O_7$.* La thermolyse de l'orthophosphate est malcommode, même sous vide, à cause de sa stabilité thermique assez remarquable et de la température de fusion relativement basse des produits de réaction. L'hydrolyse en tube scellé du solide $KH_3P_2O_7$, H_2O fournit suivant les conditions expérimentales, le composé $K_2H_5(PO_4)_2P_2O_7$ ou l'orthophosphate $KH_3(PO_4)_2$. Le composé mixte se prépare aussi par évaporation lente d'une solution renfermant les différents ions dans les proportions voulues.

Avec des solides tels que les phosphates étudiés, les phénomènes inverses, de condensation avec élimination de vapeur d'eau et d'hydrolyse, dépendent fortement de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau, ainsi que de ceux des facteurs usuels des réactions du type solide-gaz éventuellement responsables d'accumulation locale de vapeur d'eau (dimension des cristaux et géométrie des échantillons surtout). Il convient de souligner que les pyrophosphates les plus « acides » sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse par la vapeur d'eau.

Les 4 composés réticulaires de formule générale $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$, avec $n = 2, 4, 6$ et 8 représentent chacun une étape intermédiaire bien définie entre un phosphate moins condensé et un phosphate plus condensé d'un cation donné. Il s'agit là de la première série de ce type signalée dans le domaine des phosphates.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. MAURIN, *Ann. chim.*, t. 6, 1961, p. 1221.
- [2] C. AVINENS, *Rev. chim. min.*, t. 1, 1964, p. 197.
- [3] M. FREY, *Bull. soc. chim.*, 1950, p. 685.
- [4] D. W. ARCHER, R. B. HESLOP et R. KIRBY, *Anal. chem. acta*, t. 30, 1964, p. 450.
- [5] Fiche technique Prolabo, Notice n° DP 1578.

- [6] O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.*, t. 56, 1944, p. 343.
- [7] PARIS et J. ROBERT, *C. R.*, t. 223, 1946, p. 1135.
- [8] J. R. VAN WAZER, E. J. GRIFFITH et J. F. McCULLOUGH, *Anal. Chem.*, t. 26, 1954, p. 1755.
- [9] E. J. GRIFFITH, *Anal. chem.*, t. 28, 1956, p. 525.
- [10] J. AURENGE, M. DEGEORGES et J. NORMAND, *Bull. soc. chim.*, 1964, p. 508.
- [11] J. P. CAREL, *Bull. soc. chim.*, 1964, p. 653 ; *Bull. soc. chim.*, 1965, p. 1900.
- [12] T. RÖSSEL, *Z. Anal. chem.*, t. 197, 1963, p. 333.
- [13] J. EBEL, *Bull. soc. chim.*, t. 20, 1953, p. 991.
- [14] R. K. OSTERHELD et L. F. AUDRIETH, *J. Phys. chem.*, t. 56, 1952, p. 38.
- [15] R. LAUFFENBURGER, *Thèse*, Strasbourg, 1932.
- [16] TEREM et AKALAN, *C. R.*, t. 228, 1949, p. 1374.
- [17] L. SELVA, *Thèse*, Strasbourg, 1935.
- [18] S. S. DRAGOUNOFF, *S. Technologique de l'Institut des engrais, Udohrenie i Unozhai*, 1930, p. 409.
- [19] E. CALVET, M. GAMBINO et M. L. MICHEL, *Bull. soc. chim.*, t. 9, 1964, p. 2209.
- [20] HANAWLT et coll., *Anal. chem.*, t. 10, 1938, p. 475-512.
- [21] A. SCHWARZENBERG, *Ann. der chem. Pharm.*, t. 65, 1848, p. 133.
- [22] THILO et DOSTAL, *Z. Anorg. Allg. chem.*, t. 298, 1959, p. 10.
- [23] Cl. MORIN, *Bull. soc. chim.*, 1961, p. 1734.
- [24] P. SILBER et G. BRUN, *C. R.*, t. 256, 1963, p. 4223.
- [25] C. MORIN, *C. R.*, t. 257, 1963, p. 917.
- [26] W. K. THOMPSON, *J. chem. soc.*, 1964, p. 371-373.
- [27] A. N. LAZAREV et V. S. AKSELROD, *Optics and Spectr.*, vol. 9, 1960, p. 3.
- [28] A. SIMON et H. RICHTER, *Z. Anorg. Allg. chem.*, t. 301, 1959, p. 154.
- [29] E. STEGER et C. FISHER-BARTELK, *Z. Anorg. Allg. chem.*, t. 338, 1965, p. 15-21.
- [30] J. M. VERDIER et A. BOULLÉ, *C. R.*, t. 257, 1963, p. 917.
- [31] L. G. BERG, *Bull. Acad. Sci. URSS*, t. 6, 1938, p. 161-166.
- [32] C. R. McCULLOUGH, *U. S. Pat.*, 2-021, 1932, p. 102.
- [33] A. BOULLÉ et M. DOMINÉ-BERGÉS, IUPAC, Colloque Münster, 2-6 septembre 1954, p. 253.
- [34] L. HACKSPILL et R. LAUFFENBURGER, *C. R.*, t. 397, 1931, p. 193.
- [35] E. THILO et H. GRUNZE, *Z. Anorg. Allg. chem.*, t. 281, 1955, p. 262.
- [36] CORBRIDGE, *Cryst. Acta*, t. 10, 1957, p. 85.
- [37] A. NORBERT et P. SILBER, *C. R.*, t. 256, 1963, p. 4023.
- [38] K. HERZOG et E. STEGER, *J. inorg. nucl. chem.*, t. 27, 1965, p. 1420.
- [39] CHAPMAN et L. E. THIRWELL, *Spectr. acta*, t. 20, 1964, p. 937.
- [40] HOEFLAKE et SCHEFFER, *Rec. trav. chim.*, t. 45, 1926, p. 191.
- [41] TARBUTTON et DEMING, *J. Ann. chem. soc.*, t. 72, 1950, p. 2086.
- [42] NORBERT, *Rev. chim. min.*, t. 3, 1966, p. 1.

(Manuscrit reçu le 18 mai 1967).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vu et approuvé :

Montpellier, le 9 juin 1967.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. CASADEVALL

Vu et permis d'imprimer :

le 14 juin 1967.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,
R. RICHARD

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1500.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5579. 1-1968.

